N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 8637

THESE

DE DOCTEUR INGENIEUR

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Claude LE FEUVRE

Sujet de la thèse: Etude cinétique et thermodynamique de réactions d'oxydation du ferrocène en milieux hydroorganiques

Soutenue le 25 JUIN 1973 devant la commission d'examen :

MM. CHEMLA Président

SCHAAL

COUSSEMANT Examinateurs

GABORIAUD

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 8637

THESE

DE DOCTEUR INGENIEUR

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Claude LE FEUVRE

VIRGO MARCELLE 1972

Sujet de la thèse: Etude cinétique et thermodynamique de réactions d'oxydation du ferrocène en milieux hydroorganiques

Soutenue le **devant la commission d'examen :**

MM. CHEMLA Président

SCHAAL

COUSSEMANT Examinateurs

GABORIAUD

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de "Physicochimie des Solutions", sous la direction de Monsieur le professeur Schaal. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et mes plus sincères remerciements pour les suggestions et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie Monsieur le professeur Chemla, qui a suivi avec bienveillance une partie de mes études, d'avoir bien voulu présider mon Jury.

Je remercie vivement Monsieur le professeur Coussemant d'avoir prêté intérêt à ce travail en acceptant de le juger.

Que Monsieur Gaboriaud trouve ici l'expression de mes remerciements, tant pour ses conseils précieux que pour sa gentillesse et ses qualités pédagogiques.

Enfin, au moment de présenter cette thèse, je voudrais remercier tous mes camarades du laboratoire pour l'atmosphere enrichissante qu'ils ont su créer et tout particulièrement Jacques Lelievre qui s'est interessé à divers aspects de ce travail et dont la collaboration m'a été précieuse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION. 1

PREMIERE PARTIE: Rappels théoriques sur les réactions de transfert électronique. 2

DEUXIEME PARTIE: Etude cinétique de l'oxydation du ferrocène en phase homogène. 20

Introduction. 21

Chapitre I: Problèmes cinétiques et analytiques posés par le système ferrocène-ferricinium. 26

Chapitre II: Les divers degrés d'oxydation du ferrocène. 35

Chapitre III: Résultats expérimentaux des cinétiques d'oxydation du ferrocène 46

I. Oxydation par la parabenzoquinone. 46

II. Oxydation par l'eau oxygénée. 56

III. Oxydation par le fer III. 63

Conclusion. 74

TROISIEME PARTIE: Etude polarographique des formes oxydées du ferrocène. 75

QUATRIEME PARTIE: Etude de quelques propriétés du système. Préparation des produits. 93

Chapitre I: Mise au point sur les études de complexation du ferricinium. 94

Chapitre II: Etude de la réaction entre l'hémiferricinium et l'ion iodure. 103

Chapitre III: Préparation et analyse des produits. 118

CONCLUSION. 123

BIBLIOGRAPHIE. 127

I N T R O D U C T I O N.

Depuis sa découverte en 1951, le ferrocène a été l'objet d'un nombre important de travaux, tant, dans le domaine de la chimie organique, que dans celui de la physicochimie des solutions.

Les études théoriques des réactions de transfert électronique ont permis d'attribuer, à priori, au système du ferrocène, un comportement idéal pour étudier les cinétiques des réactions d'oxydoréduction et de justifier, comme nous le verrons, l'hypothèse de Strehlow.

Nous avons étudié le comportement du ferrocène lors de son oxydation, en phase homogène et à l'électrode, et mis en évidence un ensemble de résultats incompatibles avec les hypothèses précédemment admises.

Nous avons essentiellement montré que la forme oxydée qui est observée dans la plupart des réactions d'oxydation du ferrocène n'a pas la formule qui lui avait été attribuée (Fc^+), mais que cette formule correspond à une deuxième espèce que nous avons isolée et analysée.

L'existence de ces deux formes oxydées, ainsi que certaines de leurs propriétés, ont été utilisées, avec profit, pour rendre compte des résultats cinétiques et pour expliquer les allures des polarogrammes obtenus. Enfin, nous avons étudié, par ailleurs, d'autres propriétés du système, en particulier, dans le domaine de la complexation et de l'action de l'ion iodure.

PREMIERE PARTIE

RAPPELS THEORIQUES SUR LES REACTIONS DE TRANSFERT ELECTRONIQUE

Depuis le début des années 50, les réactions mettant en jeu un transfert électronique en solution ont été l'objet d'un intérêt croissant, tant du point de vue expérimental que théorique. Plusieurs facteurs ont contribué au développement de ces recherches.

Tout d'abord, l'obtention, de plus en plus facile, d'isotopes radioactifs a permis l'étude de nombreuses réactions d'échanges isotopiques:

$$M^{n+} + M^{p+ *} \longrightarrow M^{n+ *} + M^{p+}$$

Dans la mesure où elles se produisent par un mécanisme de transfert électronique (T.E.), ces réactions sont les plus simples que l'on puisse espérer étudier, puisque, ici, la stabilité des réactifs est identique à celle des produits. Certaines de ces réactions sont lentes, mais la plupart sont rapides.

C'est grâce au développement d'appareils de mesure de cinétiques rapides (méthode de flux stoppé, et, plus récemment, méthodes de relaxation) que ces échanges isotopiques ont pu être étudiés, ce qui a permis de préciser, entre autres choses, la nature et la composition des sphères internes de coordination. De plus, par ces méthodes, de nombreuses constantes de vitesses de T.E., tant chimiques que électrochimiques, ont été mesurées et certains mécanismes analysés en détail. Ainsi a pu être contrôlée la validité des développements théoriques proposés parallelement.

En effet, un grand nombre d'auteurs ont contribué à l'élaboration d'une théorie qui rende compte des vitesses de réactions mettant en jeu un T.E. Avant d'étudier les approches successives de ces divers auteurs, et devant la complexité

du problème, il nous a semblé nécessaire de repréciser certaines définitions et de classer les divers types de réactions.

I. LES REACTIONS DE TRANSFERT ELECTRONIQUE.

Elles se répartissent en deux grandes classes.

1) Les réactions "Inner Sphere", dans lesquelles le T.E. se produit par l'intermédiaire d'un pont de ligands communs aux deux sphères de coordination des réactifs. Un exemple typique est celui de la réaction:

$$Cr^{2+} + (NH_3)_5 Co^{III}X + 5\ H^+ \longrightarrow Cr^{III}X + Co^{II} + 5\ NH_4^+$$

où X représente une molécule ou un anion, par exemple H_2O, OH^-, Cl^-, AcO^-.... Le T.E. est ici précédé d'une substitution initiale:

$$(NH_3)_5 Co^{III}X + Cr(H_2O)_6^{2+} \longrightarrow (NH_3)_5 Co^{III}\text{-}X\text{-}Cr^{II}(H_2O)_5 + H_2O$$

Les réactions de ce type ont été étudiées, tant du point de vue expérimental que théorique, par un nombre important d'auteurs[1-10]. L'aspect théorique est particulièrement délicat à analyser car il met en jeu, outre le T.E., des ruptures et formations de liaisons qui entrainent une grande sensibilité de la vitesse vis à vis de la nature des ligands.

2) Les réactions "outer sphere" (par sphère externe de coordination).

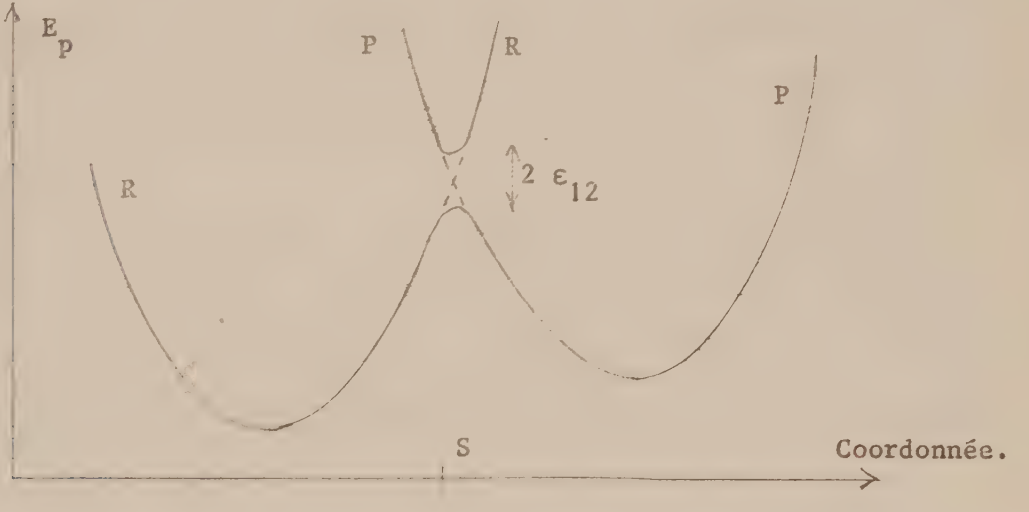
Ce sont celles où le T.E. se produit à travers les sphères de coordination ou de solvatation des deux ions, sans mettre en jeu de rupture de liaison. Un grand nombre de réactions correspondent à ce mécanisme[11], et ce sont les seules auxquelles nous nous intéresserons ici.

II. TRANSFERT ADIABATIQUE OU NON ADIABATIQUE.

En raison des confusions souvent commises, il semble nécessaire de préciser ces notions.

1) Surfaces d'énergie potentielle.

L'énergie potentielle des réactifs ou des produits, dans une réaction redox, varie en fonction d'un grand nombre de coordonnées, à l'échelle atomique. Celles ci peuvent être, par exemple, les distances entre ions, les distances interatomiques dans la sphère interne de coordination, les angles des liaisons.... Elles forment un ensemble de n coordonnées et l'énergie potentielle (E_p) apparait donc comme une fonction de n variables. Si nous représentons la variation de E_p en fonction d'une coordonnée, nous obtenons le graphique de la figure 1, relatif aux réactifs (R) et aux produits (P).



2) Transfert électronique.

Si les deux courbes sont sécantes, il éxiste une possibilité de passage de l'état de réactifs à celui de produits, par l'intermédiaire de la surface S (qui dans l'espace à n dimensions possède un degré de liberté de moins, soit (n-1)). Cette surface S est liée à une séparation des deux courbes,

au niveau de leur intersection (tracé continu), caractérisée par une différence d'énergie notée $2\varepsilon_{12}$. Il faut noter, ici, que la réaction ne se produira que si le système passe de R à P par la courbe continue. Plusieurs cas sont maintenant à envisager.

a) Si ε_{12} est très faible, c'est à dire que l'interaction électronique réactifs - produits est très faible, au passage à travers l'intersection, il va donc se produire un saut (non adiabatique) de R à R, et, par conséquent, la réaction n'aura pas lieu.

b) Si, en revanche, la séparation ε_{12} est grande, alors, à chaque passage à travers S, le système va rester sur la courbe inférieure. Le processus est adiabatique et la probabilité de réaction par passage à travers S est égale à 1.

c) Si ε_{12} est faible, la probabilité de réaction sera, dans ce cas, inférieure à 1 et le processus sera non adiabatique.

3) Ces notions sont importantes car elles conditionnent le mode de calcul.

a) Traitement adiabatique: On suppose une interaction électronique assez grande pour que la probabilité de réaction par passage soit égale à l'unité, mais suffisamment faible pour que l'on puisse assimiler l'énergie potentielle de S à celle de l'intersection quand il n'y a pas d'interaction.

b) Traitement non adiabatique: On suppose une interaction électronique très faible et il est alors nécessaire de calculer la probabilité K de réaction par passage ($K \ll 1$).

4) Compte tenu de ces précisions, la vitesse de T.E. apparait donc comme la probabilité de trouver le système dans une configuration donnée sur S multipliée par la probabilité de T.E.

dans cette configuration, le tout intégré à toutes les configurations favorables.

La probabilité de trouver le système dans une configuration favorable sur S est liée à $\Delta G_{réorg.}$, variation d'énergie libre nécessaire pour arriver à la configuration du complexe activé. $\Delta G_{réorg.}$ est la somme de trois termes:

- ΔG_1 : variation d'énergie libre de la sphère interne, due à des changements de longueurs et d'angles de liaisons.
- ΔG_2 : variation d'énergie libre due à la taille des ions qui modifie l'énergie libre de solvatation du milieu, en dehors de la sphère interne.
- ΔG_3 : variation d'énergie libre due à la polarisation de vibration et d'orientation en chaque point du milieu.

Le problème semble donc assez complexe et a été abordé par étapes successives, comme nous allons le voir. Nous ne chercherons pas, ici, à décrire, dans leur totalité, les diverses théories qui ont été élaborées, mais, au contraire, à faire ressortir les hypothèses utilisées par les différents auteurs, en discutant éventuellement leur validité, et à montrer à quels résultats pratiques ces théories peuvent conduire.

III. TRAVAUX INITIAUX

1) Une contribution essentielle à l'étude des réactions de T.E. a été apportée par Franck et Condon, dont le principe peut être énoncé de la manière suivante: "Le transfert électronique proprement dit étant un processus très rapide, il ne se produit pas de transport de matière pendant sa durée." Après une

interprétation erronée de ce principe[12], R.J. Marcus, Zwolinski et Eyring[13] en ont déduit que le réarrangement devait se produire avant le T.E.

2) Calculs de Zwolinski et coll.[14], Weiss[15], Laidler et Sacher[16-18].

Ces études ont présenté un gros intérêt car elles représentaient les premiers essais de résolution du problème. Elles contiennent néanmoins certaines erreurs ou omissions que nous allons rappeler.

a) Effet tunnel[13,14,16].

L'effet tunnel correspond à une probabilité de passage à travers une barrière de potentiel, dans une configuration donnée. Il peut donc être rapproché de la solution de l'équation de Schrödinger, pour des transitions non adiabatiques. Si une formule d'effet tunnel permet de calculer la probabilité de passage p, alors, le nombre de transitions par seconde pourra être connu et sera donné par la quantité $p\nu_e$ où ν_e représente la fréquence de vibration électronique ($\nu_e \simeq 10^{16} s^{-1}$). D'après l'équation de Schrödinger, le nombre de transitions par seconde est donné par la quantité $\frac{2\,\varepsilon_{12}}{h}$, d'où l'on déduit que $p\,\nu_e = \frac{2\varepsilon_{12}}{h}$. Par conséquent, l'effet tunnel peut servir à estimer ε_{12}, mais ce n'est pas, comme le pensaient certains auteurs, un "coefficient de transmission" dans l'expression de la vitesse de Eyring.

b) $\Delta G_{réorg.}$

Dans leurs travaux, Zwolinski et coll.[13-14], adoptent pour $\Delta G_{réorg.}$, en première approximation, et à cause des difficultés de calcul, la valeur:

$\Delta G_{réorg.}$ = constante, alors que nous savons, maintenant,

que l'importance de ce terme est essentielle.

Quant à Laidler[16], il omet complètement le terme de réorganisation.

c) Absence de terme de polarisation du solvant.[17,18]:

Pour expliciter ce terme, il est nécessaire d'abandonner l'électrostatique classique et d'utiliser l'approche de Hush ou encore celles de Levich et coll., ou Marcus.

IV. THEORIES COMPLETES.

En plus des travaux des chercheurs précédents, quatre auteurs ont étudié le problème dans son ensemble:

1) Hush[19] analyse le T.E. en termes de densité de charge et traite le cas du transfert adiabatique.

2) Levich et coll.[20,21] et Dogonadze[22-24] traitent l'électron comme une particule. Levich analyse le cas du transfert non adiabatique, alors que Dogonadze étudie un transfert adiabatique.

3) R.A. Marcus considère lui aussi l'électron comme une particule et étudie les deux cas de transferts adiabatique et non adiabatique.

4) Dans ces quatre études figurent, explicitement ou non, trois hypothèses communes.

- Equilibre thermique entre tous les états sur la surface S.
- Interaction électronique faible entre R et P.
- Etude de la cinétique de premier passage, c'est à dire que, après le T.E., le système se trouve, sous la forme de produits de la réaction, dans une configuration stable.

V. THEORIE DE HUSH.[19]

Notons, tout d'abord, que, dans le traitement de Hush, ne figure pas de terme rendant compte de la variation ΔG_2 d'énergie libre de solvatation du milieu, en dehors de la sphère interne. Néanmoins sa théorie est intéressante, en particulier par la manière dont il aborde le problème.

La probabilité pour que l'électron se trouve, dans le complexe activé, sur l'un ou l'autre des réactifs est intermédiaire entre les valeurs qu'elle prend dans l'état initial et dans l'état final (0 et 1). Donc, pour une réaction du type:

$$A^{z1} + B^{z2} \longrightarrow A^{z1-1} + B^{z2+1},$$

A et B portent respectivement, à l'intérieur du complexe activé, une charge $z_1 - \lambda^+$ et $z_2 + \lambda^+$ avec $0 < \lambda^+ < 1$. L'énergie libre de formation du complexe activé à partir des réactifs s'exprime alors par:

$$\Delta G^{\neq} = W^r + ({}^p\Delta^t\mu_{env.} - \lambda^+ \, {}^i\Delta^f\mu_{env.}) + \lambda^+ \, \Delta G^{\circ'}$$

où W^r est le travail nécessaire pour rapprocher les deux réactifs; $({}^p\Delta^t\mu_{env.} - \lambda^+ \, {}^i\Delta^f\mu_{env.})$ est le terme de réorganisation qui dépend de λ^+, et $\mu_{env.}$ est l'énergie libre d'environnement. $\Delta G^{\circ'}$ est l'énergie libre standard de la réaction dans le milieu. Elle est égale à:

$\Delta G^{\circ'} = G_o$ produits à distance infinie - G_o réactifs à distance infinie.

- L'indice p représente l'état électronique des réactifs dans la configuration du complexe activé.

- L'indice t indique l'état de transition.
- Les indices i et f représentent les états initial et final.

Dans le terme (${}^{p}\Delta^{t}\mu_{env.} - \lambda^{+}\ {}^{i}\Delta^{f}\mu_{env.}$) interviennent deux contributions: celle de la sphère interne et l'effet de solvatation des ions par le milieu.

Les calculs sont conduits en électrostatique classique, en faisant intervenir, dans le cas des métaux de transition, un terme de champ cristallin pour les électrons d. Pour le calcul de la deuxième contribution (solvatation des ions), Hush raisonne par analogie avec la théorie du diélectrique continu. Il obtient ainsi une expression de $\Delta G^{\neq}$, qui est une fonction de λ^{+}. La dérivée de cette fonction par rapport à λ^{+} permet de calculer $\Delta G^{\neq}$ minimum. Cette valeur, dans l'équation de vitesse de Eyring conduit au calcul de la constante de vitesse de la réaction k_{12}.

Les approximations essentielles contenues dans cette théorie sont les suivantes:

1) K = 1 : transfert adiabatique.
2) La possibilité de T.E. à des distances différentes est négligée.
3) Le milieu est supposé un diélectrique continu insaturé.

VI. THEORIE DE LEVICH, DOGONADZE ET CHIZHADZHEV[20,21].

Ici, les auteurs calculent la contribution à $\Delta G^{\neq}$ de la polarisation du milieu, mais négligent les variations des coordonnées de la sphère interne. Ils supposent, en outre, une interaction électronique très faible (transfert non adiabatique) de façon à utiliser la théorie des perturbations.

Par un calcul de mécanique quantique, ils démontrent que la probabilité de T.E. à la distance r entre les réactifs est donnée par:

$$W_{12} = \left(\frac{\pi}{k\,T\,\lambda_o}\right)^{1/2} \frac{2\pi\,\varepsilon_{12}^2}{h}\; e^{-\frac{(I_\beta - I_\alpha + \lambda_o)^2}{4\,\lambda_o\,k\,T}}$$

où $$\lambda_o = \frac{(\Delta e)^2}{2}\left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{r}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon_{op}} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right)$$

$I_\beta - I_\alpha$ est $\Delta G_r^{o'}$, l'énergie libre standard de la réaction à la distance de séparation r.

Ensuite, la constante de vitesse k_{12} est donnée par:

(1) $$k_{12} = \int_0^\infty W_{12}\; e^{-\frac{W^r}{kT}}\; 4\pi\, r^2\, dr$$

où $$W^r = \frac{Z_1\, Z_2\, e^2}{\varepsilon_s\, r}$$

L'intégrale précédente peut être calculée, en première approximation, en prenant pour W_{12} et W^r les valeurs à la distance optimale de T.E.: $\bar{r}$, et en transformant r^2 en $\bar{r}^2$. Le calcul de ε_{12} permet alors de connaître k_{12}.

VII. TRAITEMENT DE DOGONADZE[22-24].

Dogonadze a développé le cas du transfert adiabatique, dans le cadre des réactions d'échanges isotopiques.

Il obtient, avec K = 1:

(2) $$W_{12} = \nu_o\; e^{-\frac{\lambda_c}{4\,k\,T}}$$

où λ_o a la même expression que précédemment avec $a_1 = a_2$.

L'expression (2) peut facilement être généralisée au cas des réactions de transfert électronique:

$$(3) \qquad W_{12} = \nu_o \; e^{-\frac{(I_\beta - I_\alpha + \lambda_o)^2}{4 \lambda_o K T}}$$

k_{12} est, dans tous les cas, donnée par la même expression (1).

Dans les deux études précédentes, les hypothèses supplémentaires essentielles consistent à considérer le milieu comme un diélectrique insaturé et à choisir une distance privilégiée de T.E.: $\bar{r}$.

VIII. TRAITEMENT DE MARCUS[25-31].

La théorie de Marcus tient compte des trois contributions à $\Delta G_{réorg.}$. L'auteur étudie successivement les transferts adiabatique et non adiabatique.

1) Traitement adiabatique (K = 1).

L'expression de la vitesse, dans la théorie du complexe activé de Eyring est donnée, en fonction de r, par:

$$k_r = \frac{K T}{h} e^{-\frac{(G^{\neq} - G_r)}{K T}}$$

où $G^{\neq}$ désigne l'énergie libre du système sur la surface S et G_r, celle des réactifs.

Dans le cas de réactions bimoléculaires, en milieu homogène, une intégration partielle de k_r peut être faite sur certaines coordonnées, compte tenu des symétries du système:

$$k = (8\pi k T)^{1/2} \int_S \frac{R^2}{\sqrt{m^*}} e^{-\frac{U}{kT}} \frac{dS}{Q}$$

où U est l'énergie potentielle d'une configuration des réactifs sur S.

dS est un élément de la surface S.

R est la distance entre les centres de masses des deux réactifs.

m* est la masse réduite du système pour un mouvement selon une normale à S.

Q est une fonction de partition de configuration des réactifs.

L'intégration finale est effectuée, en première approximation, en remplacant $\int_S$ par $\frac{\int_V}{Q'}$ où Q' est une fonction de partition à une dimension qui décrit les mouvements hors de la surface S. L'intégrale $\int_V$ peut être calculée, sous réserve de certaines approximations, et Marcus obtient:

$$k = Z e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

où Z est le nombre de collisions entre deux espèces neutres à la distance moyenne R dans le complexe activé, par unité de volume et de temps,

avec $$\Delta G^* = \frac{W^r + W^p}{2} + \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta G^{\circ\prime}}{2} + \frac{(\Delta G^{\circ\prime} + W^p - W^r)^2}{4\lambda}$$

où W^r, W^p et $\Delta G^{\circ\prime}$ ont leur signification habituelle et λ est la somme de deux contributions:

λ_i : contribution interne à la sphère de coordination.

λ_o : contribution du milieu extérieur.

Marcus montre que λ peut s'exprimer aussi comme une fonction additive des deux systèmes redox:

$$\lambda = \lambda_{R_1P_1} + \lambda_{R_2P_2}$$

2) Traitement non adiabatique.

La probabilité de saut par passage à travers l'intersection est donnée par la formule de Landau Zener[32].

$$P = e^{-\frac{4\pi^2 \varepsilon_{12}^2}{h\, V\, |S_1 - S_2|}}$$

où V est la vitesse de passage à travers l'intersection et S_1 et S_2 sont les pentes des surfaces d'énergie potentielle au voisinage de l'intersection.

La probabilité de réaction par passage à vitesse V est donnée par: $\gamma = 1 - P$, et la probabilité de réaction K est obtenue en pondérant γ compte tenu de la distribution des vitesses.

On obtient donc, pour un transfert non adiabatique:

$$\chi = \frac{4\pi^2 \varepsilon_{12}^2}{h\, \overline{V}\, |S_1 - S_2|}$$

où $\overline{V}$ est la vitesse moyenne: $\overline{V} = \left(\frac{2\,kT}{\pi m}\right)^{1/2}$

Cette expression de K est valable, compte tenu des approximations de calcul, si:

$$3 \left(\frac{E}{m}\right)^{1/4} \simeq 0{,}6\ \text{Å} \ll \Delta U \ll 3\ \text{Å}$$

X. COMPARAISON AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES.

Quel que soit l'intérêt théorique des travaux de Hush et de Levich et coll., il est certain que la théorie de Marcus présente l'avantage d'offrir, dans un certain nombre de cas particuliers, des corrélations simples entre différentes vitesses facilement mesurables.

1) Si, dans la réaction:

$$Ox_1 + Red_2 \overset{k_{12}}{\rightleftharpoons} Red_1 + Ox_2$$

les travaux W^r et W^p sont faibles (ou se compensent), la constante de vitesse k_{12} s'exprime en fonction des constantes de vitesses d'échanges isotopiques k_{11} et k_{22} et de la constante thermodynamique de l'équilibre K_{12} par:

$$k_{12} = (k_{11}\, k_{22}\, K_{12}\, f)^{1/2}$$

où k_{11} se rapporte à la réaction:

$$Ox_1 + Red_1^* \rightleftharpoons Red_1 + Ox_1^*$$

et, de même, k_{22} est relative à la réaction:

$$Ox_2 + Red_2^* \rightleftharpoons Red_2 + Ox_2^*$$

et enfin,

$$\text{Log } f = \frac{(\text{Log } K_{12})^2}{4 \text{ Log } \left(\frac{k_{11}\, k_{22}}{Z^2}\right)}$$

Cette expression est intéressante si l'on connait les vitesses des réactions d'échanges et a été, en particulier, utilisée récemment par Pladziewicz et Espenson[34] pour divers ferrocènes substitués.

2) Quand, dans une même série, on fait varier la nature d'un substituant de la sphère de coordination, la variation de ΔG^* avec $\Delta G°'$ est une droite de pente 0,5 dans la mesure où $\Delta G°'$ n'est pas trop grand ($|\Delta G°'|$ inférieur à l'ordonnée à l'origine de la droite de corrélation).

3) Quand on oxyde (ou réduit) une série de réactifs (i) par deux composés différents (2 et 3), on a également:

$$\frac{k_{i2}}{k_{i3}} = \text{constante quel que soit i,}$$

si $|\Delta G°'|$ vérifie la même condition que précédemment.

4) Enfin, il existe des corrélations du même type pour les vitesses de T.E. hétérogènes dans une série de réactifs ou entre les vitesses respectives de transfert électronique homogène et hétérogène.

XI. CONCLUSION.

En définitive, comme le note Sutin[10], dans la mesure où l'interaction électronique entre les réactifs n'est ni trop forte, ni trop faible, un couple oxydoréducteur donné devrait se comporter de manière identique dans toutes les réactions de transfert électronique auxquelles il prend part.

Si, de plus, il est possible d'attribuer, à priori, à ce couple une énergie de réorganisation faible, et si l'une des deux espèces du couple s'est pas chargée (une, au moins

l'est), on peut alors s'attendre à ce que la vitesse d'échange isotopique de ce couple soit très grande.

Il est intéressant de noter que les conditions requises pour disposer d'un tel système sont celles qui ont été postulées par l'hypothèse de Strehlow relative au couple ferrocène - ferricinium. Le ferrocène est un métal sandwich, de formule $(C_5H_5)_2$ Fe, noté Fc. C'est une grosse molécule, donc peu solvatée. Le cation ferricinium $(C_5H_5)_2$ Fe^+, noté Fc^+, a une structure électronique essentiellement voisine de celle du ferrocène, grâce à l'effet de cage provoqué par les deux cycles. Comme la molécule et l'ion sont de taille voisine et élevée, il est vraisemblable que le passage d'une forme à l'autre ne modifie que peu les distances interatomiques et, par conséquent, a peu d'influence sur la solvatation (faible) et sur la polarisation du milieu.

D'ailleurs, Stranks[35] a mesuré la vitesse d'échange isotopique du système Fc - Fc^+ et trouvé, à - 75°C, la valeur $k_1 = 9\ 10^5$ l. $mol.^{-1}$ $s.^{-1}$, qui est la plus élevée publiée à notre connaissance. A température ordinaire, Ruff et coll.[36] ont, par des mesures de coefficient de diffusion des ions ferricinium, en présence ou en l'absence de ferrocène, estimé la constante de vitesse d'échange entre Fc et Fc^+ dans divers alcools. Ils obtiennent, dans le méthanol, $k > 1{,}5\ 10^9$ $l.mol.^{-1}s.^{-1}$, et, dans l'éthanol et le 1-propanol des valeurs respectivement égales à $k = 6\ 10^8$ et $4\ 10^8$ $l.mol.^{-1}s.^{-1}$.

Par conséquent, ce couple doit pouvoir être utilisé, comme l'ont fait Pladziewicz et Espenson[34], pour étudier les vitesses d'oxydation avec une série de composés, et, réciproquement, les informations obtenues par oxydation chimique pourront servir à préciser le domaine de validité de l'hypothèse de Strehlow.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DU FERROCENE EN PHASE HOMOGENE

INTRODUCTION

Comme nous venons de le voir, dans la première partie, il semble, a priori, que le ferrocène puisse être utilisé avec profit pour étudier les réactions d'oxydoréduction, dont la vitesse apparente devrait être caracteristique de l'oxydant avec lequel il réagit.

Nous allons, compte tenu des conditions opératoires, préciser les caractéristiques que doivent posséder les couples antagonistes et ainsi justifier le choix que nous avons fait.

I. CARACTERISTIQUES REQUISES POUR L'UTILISATION DE COUPLES ANTAGONISTES.

1) Les études seront effectuées par spectrophotométrie, en suivant l'apparition de l'espèce bleue (λ_{max} = 620 nm), de sorte qu'il est nécessaire que l'oxydant et sa forme réduite présentent une absorption aussi faible que possible dans cette zone. De même, il est souhaitable que leurs absorptions soient minimales à la longueur d'onde du pic du ferrocène:

$$\lambda = 440 \text{ nm}^{(37)} \text{ (fig. 2).}$$

2) Nous nous proposons d'étudier l'influence du solvant, et, pour cela, les réactions seront effectuées dans des milieux eau méthanol en proportions variables. Par conséquent, il est indispensable que le couple antagoniste ait une solubilité suffisante pour permettre l'étude sur une gamme de milieux aussi étendue que possible.

Remarque: La solubilité du ferrocène est très faible dans l'eau (selon les méthodes utilisées, les valeurs de s proposées varient de $1,7\ 10^{-5}$M à $3,4\ 10^{-5}$M$^{(38-40)}$),

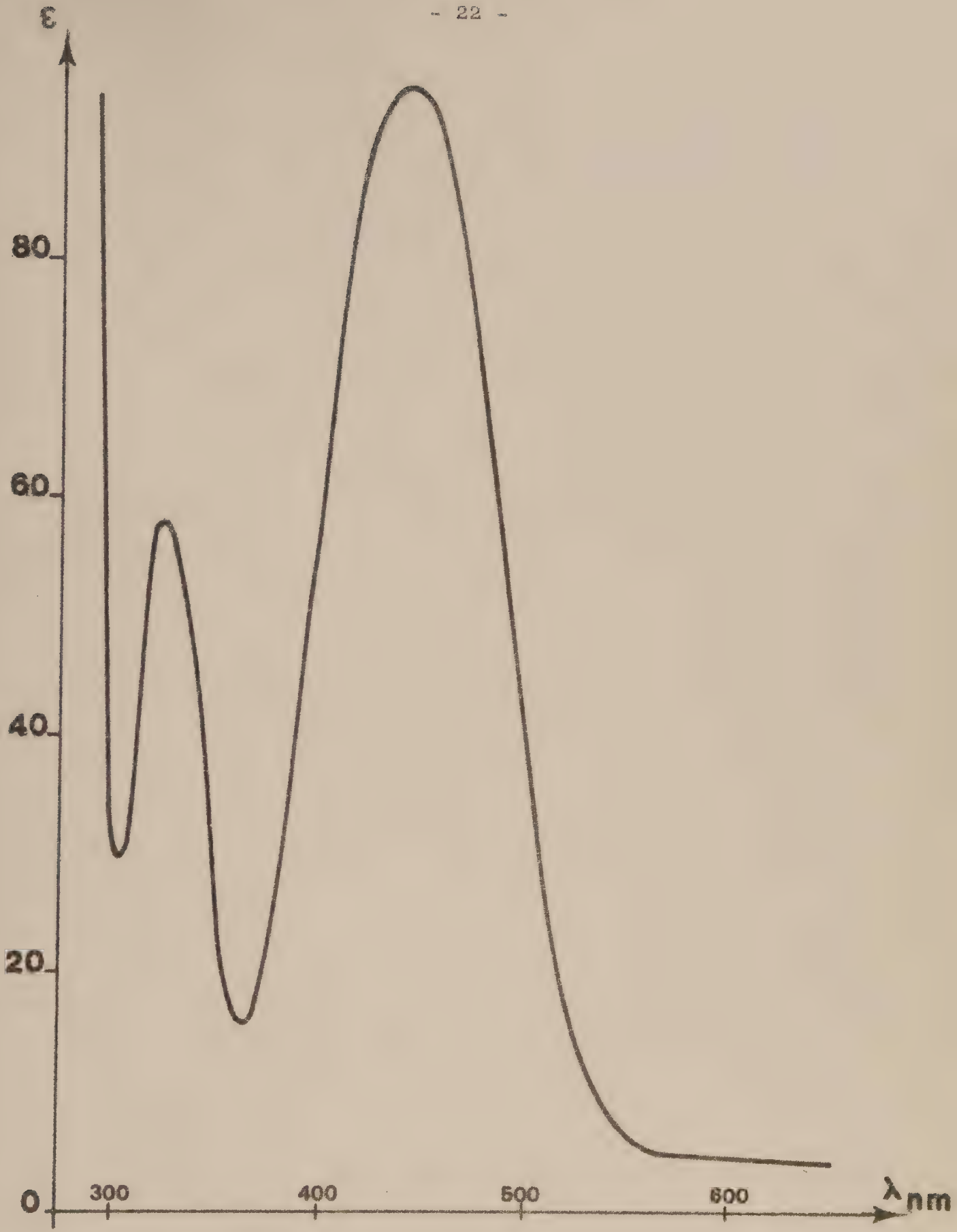


Fig. 2. Spectre du ferrocène dans le méthanol.

mais elle augmente avec la teneur en méthanol. Nous pouvons, d'ailleurs, la calculer à partir des mesures effectuées par Barraqué, Vedel et Trémillon[41], dans divers mélanges hydroorganiques, en utilisant la méthode proposée par Gaboriaud et Letellier[42] :

% MeOH	20	40	60	80
s	10^{-4}	$6\ 10^{-4}$	$3\ 10^{-3}$	$1,2\ 10^{-2}$

Il apparait donc que la solubilité du ferrocène risque de limiter l'extension de l'étude vers les milieux riches en eau. En revanche, les sels de l'espèce bleue que nous utiliserons (chlorure, nitrate, sulfate...) sont solubles dans tous ces milieux et ne présentent donc pas de difficulté de cet ordre.

3) Un problème supplémentaire risque de se poser si les espèces ne sont solubles qu'en milieu très acide. En effet, si la réaction d'oxydation est lente, elle peut être affectée, dans les milieux riches en MeOH, par la réaction d'estérification de l'alcool.

4) Nous avons d'abord entrepris l'étude d'un couple redox ne dépendant pas du pH avant d'aborder celle de divers systèmes dont le potentiel est fonction de l'acidité du milieu, et pour lesquels les mécanismes d'oxydation en solution restent très mal connus.

5) Enfin, il vaut mieux, tout au moins dans un premier temps, utiliser des couples aussi simples que possible pour éviter au maximum les étapes successives et n'avoir à observer que des réactions élémentaires.

Compte tenu de ces restrictions, nous avons sélectionné trois couples qui, sans être idéaux, permettent néanmoins d'aborder le problème dans de bonnes conditions.

II. COUPLES OXYDOREDUCTEURS CHOISIS.

1) Fe^{II} / Fe^{III}.

- La nature des espèces présentes en solution change avec le pH du milieu, et la très faible solubilité des hydroxydes $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ impose de n'opérer qu'à des pH acides. Ainsi, dans nos milieux n'existent que les espèces à six ligands neutres et le couple oxydoréducteur est indépendant du pH.
- Aucune des 2 formes n'absorbe à λ = 620 nm.
- La solubilité de ces espèces est suffisante, même pour opérer dans les milieux riches en MeOH.

2) Parabenzoquinone Q - Parahydroquinone QH_2.

- Aucune des deux espèces n'absorbe dans le bleu.
- Le potentiel du couple varie avec le pH du milieu selon: $E_o = E'_o - 0,06$ pH, si les potentiels sont exprimés en volt, et, à pH acide, Q est un oxydant fort vis à vis de Fc.
- Nous pouvons espérer, en faisant varier l'acidité du milieu, obtenir des renseignements sur le type de mécanisme mis en jeu dans la réduction de Q à QH_2.
- Enfin, la parabenzoquinone est le composé de base d'une famille organique, ce qui permettra éventuellement d'étendre le domaine d'application de l'étude aux autres quinones.

3) Eau oxygénée H_2O_2 - H_2O.

Bien que l'eau oxygénée ne donne pas des réactions réversibles, elle présente d'autres propriétés qui la rendent intéressante:

- Les 2 formes sont incolores.
- La forme réduite est déjà présente en grande quantité dans le milieu réactionnel.
- Il n'y a pas de problème de solubilité.
- Le potentiel du couple varie avec le pH selon:

E_o (V) = E'_o (V) - 0,06 pH.

4) En plus de ces trois couples redox, les oxydants,

Iodate
Bromate
Cérium IV
Acide nitrique à chaud,

ont été utilisés pour faire quelques tests dans des conditions qui seront précisées ultèrieurement.

CHAPITRE I

PROBLEMES CINETIQUES ET ANALYTIQUES POSES PAR LE SYSTEME FERROCENE FERRICINIUM

I. OXYDATION PAR LE FER III.

Nous avons étudié l'oxydation de Fc par Fe^{III} dans divers milieux eau-MeOH, en présence d'acide nitrique à concentration $(H^+) \geq 10^{-2}$ N. Les réactions sont rapides ($t_{1/2}$ de l'ordre de quelques centièmes de seconde) et ont été suivies par la méthode du flux stoppé, à 600-700 nm. Qualitativement, les résultats obtenus changent selon que le milieu est riche en eau ou en méthanol.

1) Milieux riches en eau (MeOH 25% et 43,2%).

Nous verrons, à l'occasion de l'exposé des résultats expérimentaux (tableau VI) que le développement des cinétiques observées fait apparaître des ordres partiels par rapport à Fc et à Fe^{III} égaux à l'unité.

2) Milieux riches en méthanol (MeOH 74,6% et 87,7%).

Dans ces deux cas, en revanche, la réaction admet des ordres partiels expérimentaux par rapport à Fc et à Fe^{III} différents de 1. (tableaux VII et VIII).

II. OXYDATION PAR LA QUINONE.

L'étude cinétique de l'oxydation de Fc par Q a été effectuée dans un milieu contenant 43,2% de méthanol, en présence de quantités variables d'acide nitrique. Ici encore, les réactions sont rapides, et ont été étudiées par la méthode du flux stoppé.

Les résultats expérimentaux seront développés ultèrieurement, (tableaux I et II) mais nous pouvons, dès à présent, indiquer que, si $(H^+) \geq 10^{-2}$ N, la réaction admet des ordres partiels par rapport à Fc et Q égaux à 1. En revanche, si $(H^+) \leq 10^{-3}$ N, l'emploi d'un excès d'oxydant pour obtenir une dégénérescence de la réaction ne conduit jamais à une cinétique du pseudo premier ordre, que les protons soient fournis par un acide fort ou par un mélange tampon.

III. OXYDATION PAR L'EAU OXYGENEE.

Nous avons suivi, à 43,2% de MeOH, la formation de l'espèce bleue résultant de l'oxydation de Fc par H_2O_2 en milieu sulfurique ou chlorhydrique.

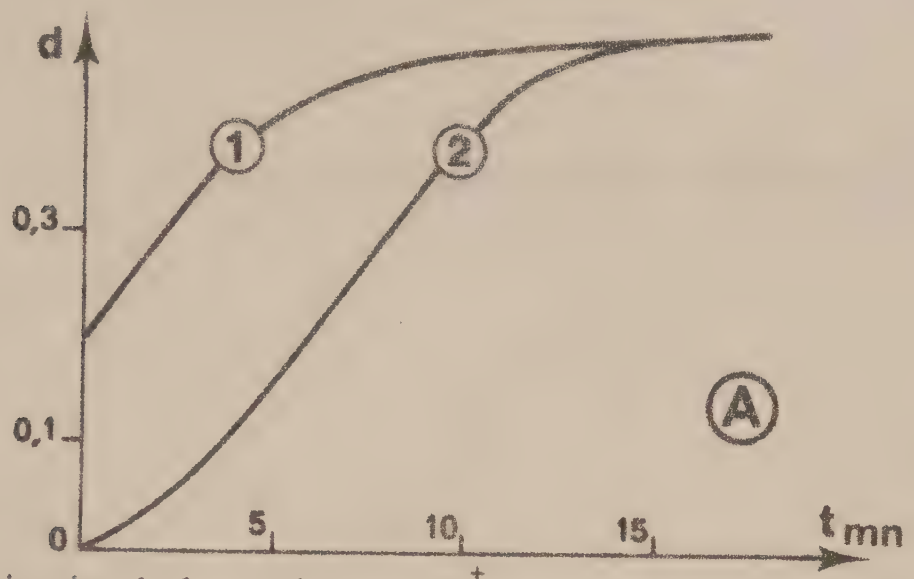
Cette fois, la réaction est lente (t½ de plusieurs minutes) et nous l'avons étudiée par spectrophotométrie sur un appareil Beckman DB - G.

Les cinétiques observées sont, ici, tout à fait différentes de celles obtenues avec la quinone ou le fer III et présentent un ensemble de caractères très particuliers.

1. La réaction est autocatalytique (fig. 3A).
2. La vitesse ne varie pas avec la concentration de Fc (fig. 3B).
3. Elle varie avec la concentration en oxydant (fig. 3C).
4. La nature de l'acide utilisé pour fixer le pH influe sur la cinétique (fig 3D).

Remarque 1: Les tests effectués à l'aide d'un iodate, d'un bromate ou, dans l'eau, de HIO_3 à chaud, ont fait apparaître une oxydation autocatalytique de Fc, analogue à celle observée avec H_2O_2 et caractérisée par une période d'induction suivie d'une apparition accélérée de l'espèce bleue.

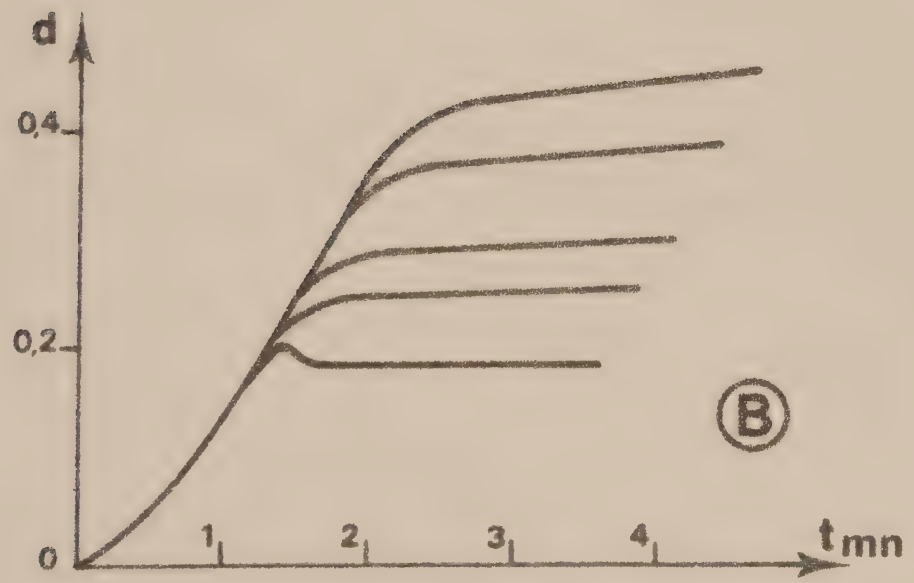
Fig. 3. Variation de la densité optique (à λ = 620 nm) en fonction de temps, lors de l'oxydation du ferrocène par l'eau oxygénée.



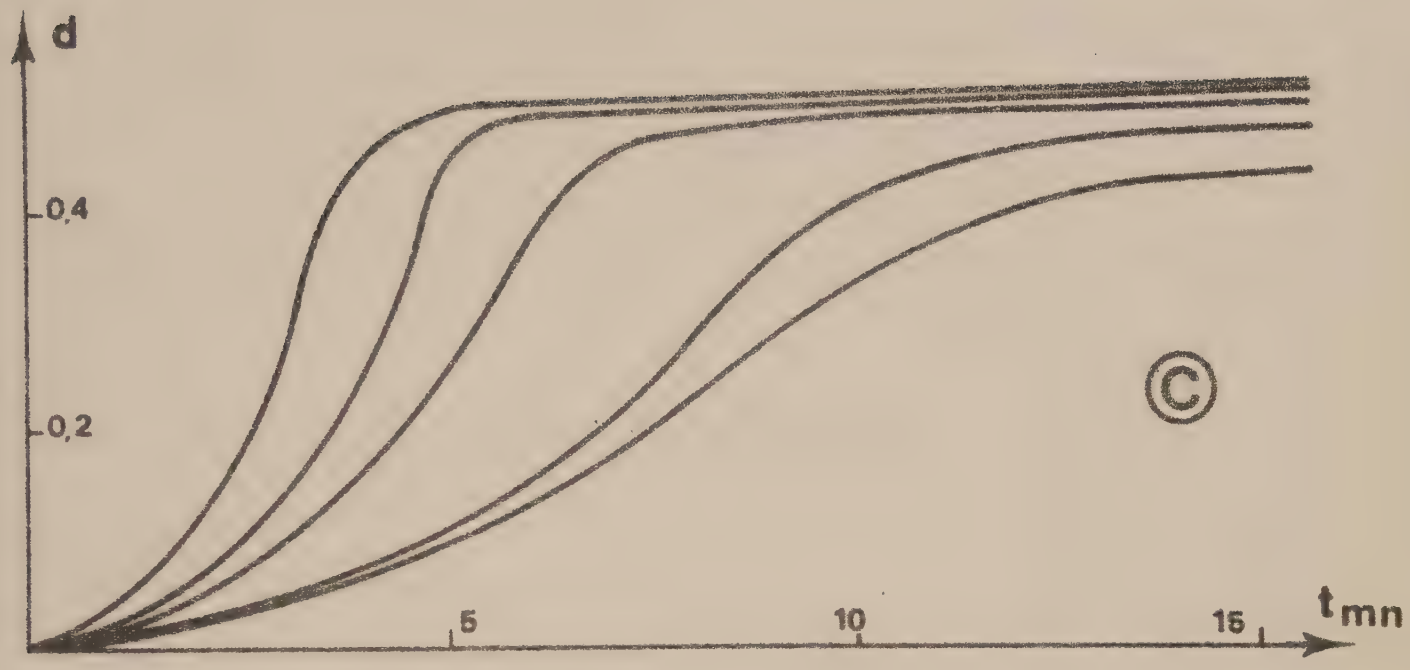
A) Verification de la catalyse par Fc_2^+.

Courbe 1. $(Fc)_o$ = 6,2 10^{-4} M
$(H_2O_2)_o$ = 6,5 10^{-4} N
$(Fc_2^+)_o$ = 3 10^{-4} M

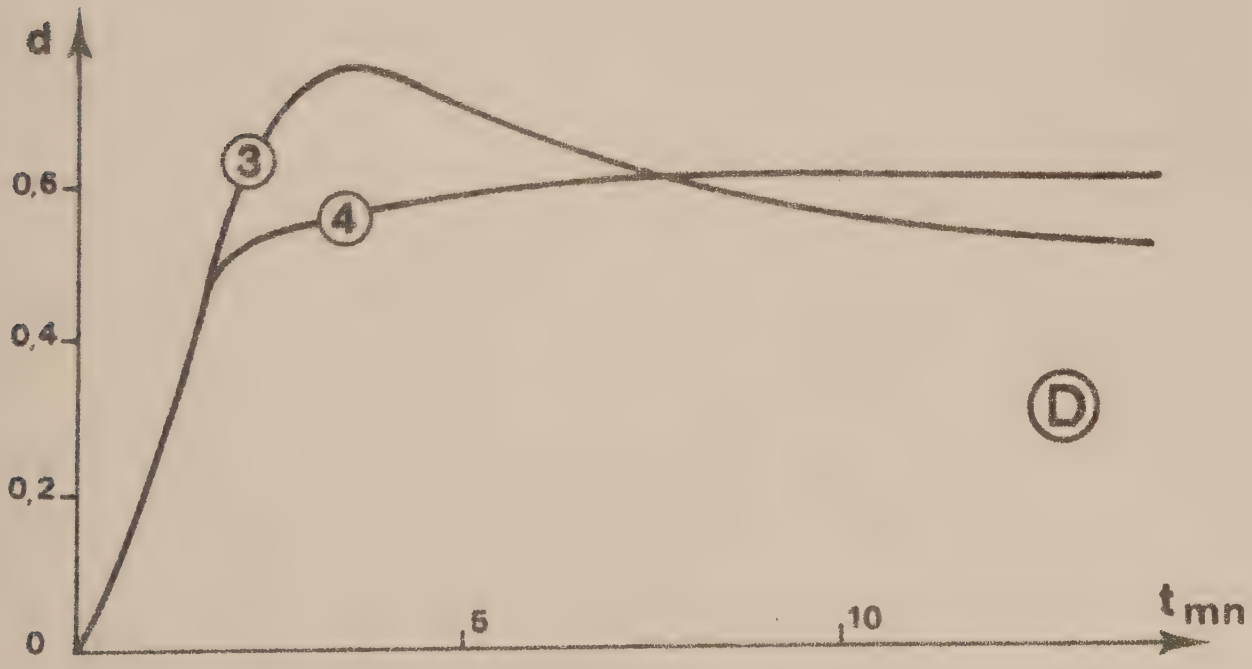
Courbe 2. $(Fc)_o$ = 1,25 10^{-3} M
$(H_2O_2)_o$ = 1,3 10^{-3} N



B) Influence de la concentration initiale en ferrocène.
($|Fc|_o$ varie de 10^{-3} M à 4 10^{-4} M; $(H_2O_2)_o$ = 1,3 10^{-2} N, largeur de la cuve: l = 2cm).



C) Influence de la concentration initiale en eau oxygénée.
De gauche à droite, $(H_2O_2)_o$ varie de $6,5\ 10^{-3}$ à $1,3\ 10^{-3}$ N;
$(Fc)_o = 10^{-3}$ M, 1 = 2 cm).



D) Influence de la nature de l'acide sur l'oxydation du ferrocène par l'eau oxygénée.

Courbe 3. $|HCl| = 0,4$ N

Courbe 4. $|H_2SO_4| = 0,4$ N

Remarque 2: En opérant avec du cerium IV ou de l'eau oxygénée, à forte concentration, nous avons observé une apparition de la coloration bleue suivie d'une disparition de cette couleur au profit d'une espèce jaune.

Indépendemment des résultats surprenants que nous venons d'énoncer, et qui concernent les cinétiques d'oxydation de Fc, d'autres comportements imprévus de ce composé ont été décrits que nous allons essayer de classer.

IV. ANOMALIES DE COMPORTEMENT DU FERROCENE.

Ces anomalies ont trait au comportement de la forme bleue, d'une part dans l'eau, sous l'action de divers agents, d'autre part en phase homogène hydroorganique, sous l'influence de la nature du solvant et enfin en phase hétérogène eau - solvant organique.

1) Harju et Peterson[43] ainsi que Pendin et coll.[44] ont signalé que, dans l'eau, les solutions bleues sont instables en milieu basique. De même, Weinmayr[45] et Wasserman et coll.[46] ont noté que, à partir d'une solution bleue, non seulement l'action d'un réducteur, mais le simple passage en milieu alcalin fait réapparaître du ferrocène.

Nous avons, quant à nous[47] observé que l'action du fluorure de sodium, ou de la soude, sur des solutions aqueuses ou hydroorganiques bleues provoque une précipitation tandis que la solution surnageante devient jaune. Le précipité renferme une quantité importante de ferrocène (de l'ordre de 50% de la masse totale) alors que la solution initiale en était exempte, du fait de sa très faible solubilité, tout au

moins dans les milieux les plus aqueux.

2) Le comportement de l'espèce bleue dans le DMSO a amené Courtot[48] à supposer que le ferricinium n'est pas stable et qu'il s'y dégrade. Nous avons montré[47] que, plus précisément, dans les milieux riches en DMSO, la bande bleue disparait au profit d'une bande jaune, mais qu'elle réapparait quantitativement à condition de rajouter suffisamment d'eau (fig. 4). De même, d'ailleurs, dans les milieux eau - MeOH riches en solvant organique, les solutions initialement bleues jaunissent et nous avons fait réapparaître la bande bleue en rajoutant du ferrocène.

3) Enfin, d'autres observations intéressantes ont été faites au cours d'essais de purification des solutions bleues. Lors de l'extraction à l'aide de la methylisobutyl cétone, la solution aqueuse, initialement bleue, et la phase organique se colorent en jaune. Le spectre des solutions aqueuses est présenté sur la figure 5. En revanche, l'extraction à l'aide de benzene, d'heptane ou d'éther de pétrole fait apparaître très peu de jaune en phase organique, et la solution aqueuse reste bleue.

V. CONCLUSION.

Les résultats que nous venons de décrire prennent, dès maintenant, une importance considérable.

Tout d'abord, le fait que, par exemple, lors de l'oxydation par l'eau oxygénée, la réaction soit autocatalytique, c'est à dire catalysée par un produit de la réaction, est la preuve de l'intervention d'une forme oxydée du ferrocène dans le mécanisme de l'oxydation. En conséquence, le comportement

Fig. 4. Spectres de Fc_2^+ dans les mélanges eau DMSO.
Le pourcentage en volume de DMSO est indiqué sur la figure.

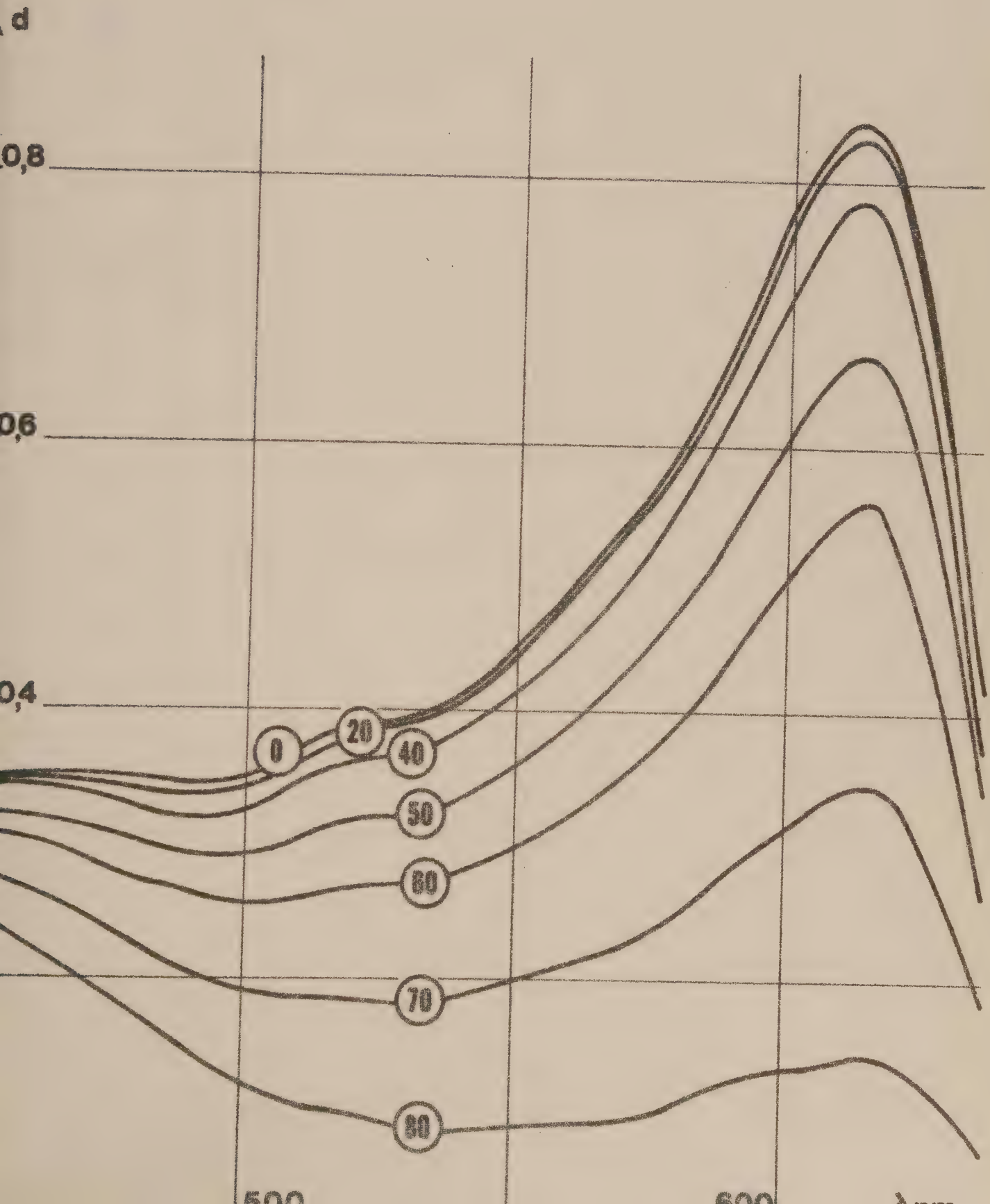
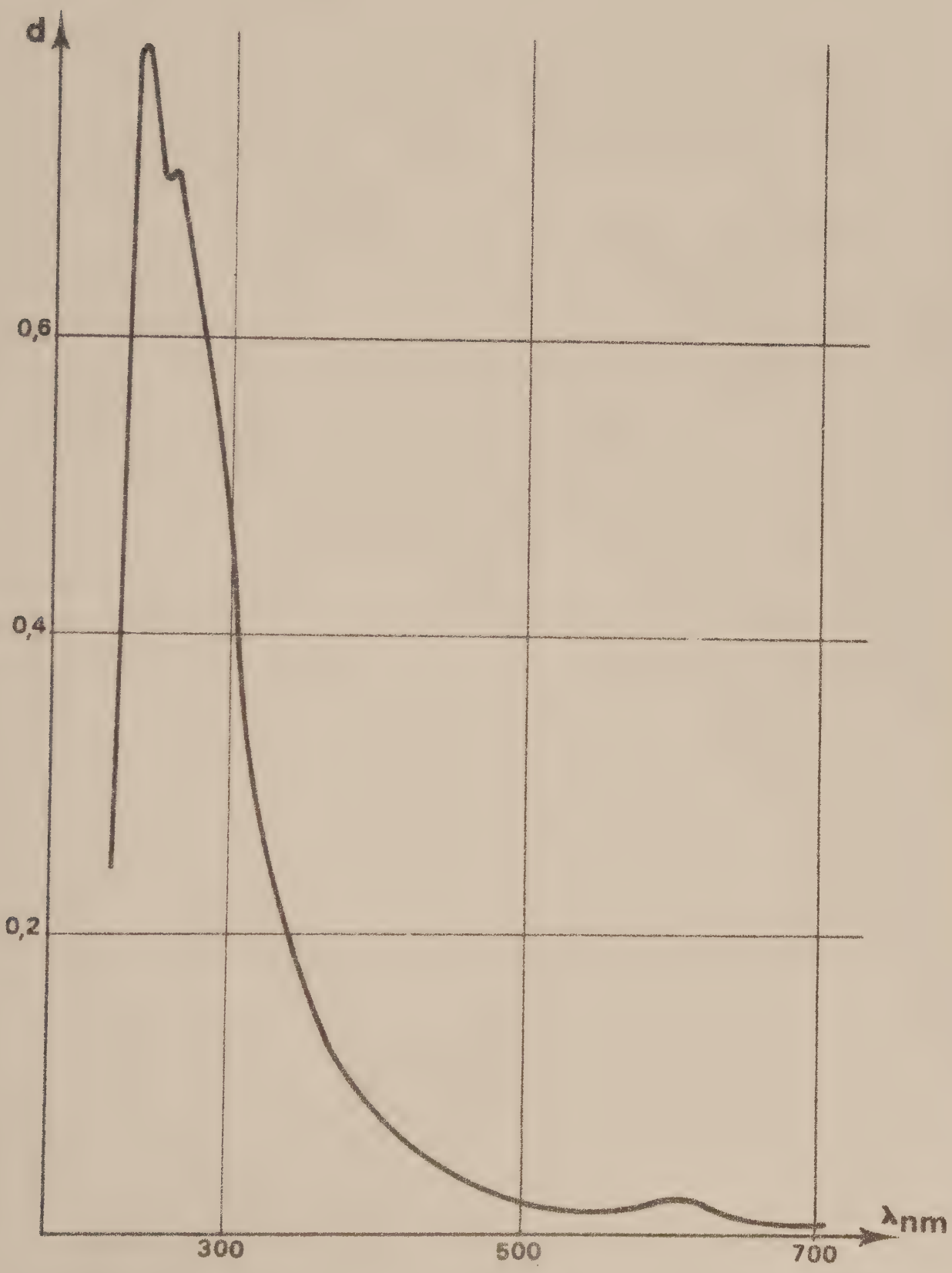


Fig. 5. Spectre de la solution aqueuse après extraction d'une solution de Fc_2^+ par la MIK.



idéal du couple ferrocène - ferricinium pour étudier des vitesses d'oxydoréduction peut, d'ores et déjà, être mis en doute et n'est, en tous cas, pas absolument général.

De plus, du point de vue analytique, les constatations surprenantes faites par divers auteurs, et, en particulier, la formation de ferrocène à partir d'une solution bleue, sous l'action d'agents non réducteurs, sont incompatibles avec la seule existence des espèces Fc et Fc^+.

Il est, par conséquent, indispensable, pour espérer comprendre les phénomènes observés, tant du point de vue cinétique qu'analytique, de revoir le problème de l'oxydation du ferrocène en admettant (avant de pouvoir le démontrer) l'existence d'une deuxième forme oxydée.

CHAPITRE II

LES DIVERS DEGRES D'OXYDATION DU FERROCENE

Nous avons vu, dans les chapitres précédents, que la seule forme oxydée du ferrocène qui soit connue et identifiée est une espèce bleue caracterisée par un pic d'absorption dont le maximum est voisin de $\lambda = 620$ nm[50]. Or les diverses anomalies constatées, tant dans les études cinétiques que du point de vue analytique, impliquent l'existence d'une autre forme oxydée. En outre, l'espèce bleue ne peut pas être la forme la plus oxydée des deux, car ceci ne permettrait pas de justifier les comportements paradoxaux constatés. Enfin, il n'est pas possible d'atteindre un stade d'oxydation plus élevé que $(C_5H_5)_2\ Fe^+$ sans oxyder les cycles pentadienyles.

Ces constatations nous ont amené à penser que, en plus de la forme oxydée bleue, il existe une forme jaune, correspondant à un stade plus élevé de l'oxydation du ferrocène et qui est l'ion ferricinium $(C_5H_5)\ Fe^+$ que nous noterons Fc^+.

Quant à l'espèce bleue, c'est donc une forme intermédiaire contenant à la fois la forme réduite Fc et la forme oxydée Fc^+. Nous montrerons qu'il s'agit d'une forme dimérisée de formule $Fc\ Fc^+$, ou encore Fc_2^+, dans laquelle le fer est à un degré d'oxydation global de 2,5. Nous l'appelerons "Hémiferricinium".

Les trois espèces définies précédemment sont liées par un équilibre de dismutation (analogue à un équilibre de dimérisation):

$$\underset{\text{jaune}}{Fc} + \underset{\text{jaune}}{Fc^+} \rightleftharpoons \underset{\text{bleu}}{Fc_2^+} \quad .$$

Enfin, la forme bleue Fc_2^+ est déjà une forme complexe de telle sorte que la seule espèce généralement complexable est Fc^+.

Ces seules hypothèses, dont nous montrerons la validité, permettent déjà de comprendre les "anomalies" observées précédemment.

I. ASPECT ANALYTIQUE.

1) La précipitation de ferrocène à partir d'une solution aqueuse bleue, sous l'action d'ions F^- ou OH^-, s'explique par la complexation de Fc^+ qui déplace l'équilibre précédent dans le sens 2 et provoque une augmentation de la concentration en ferrocène. Cette espèce coprécipite avec FcF ou FcOH du fait de sa très faible solubilité dans l'eau. La solution surnageante est alors jaune, tout simplement par le fait qu'il ne reste plus d'ions Fc_2^+, mais seulement Fc^+ et F^- ou OH^-.

2) Le jaunissement des solutions initialement bleues dans le DMSO s'explique par le fait que ce solvant favorise la réaction 2 de l'équilibre de dismutation et déplace donc Fc_2^+ sous la forme de Fc et Fc^+. Le retour en milieu plus aqueux fait réapparaître Fc_2^+ par déplacement inverse.

Dans les solutions riches en MeOH, où l'équilibre est déplacé dans le sens 2, un excès de Fc fait également réapparaître du Fc_2^+.

3) Lor de l'extraction d'une solution bleue par la MIK, le solvant organique solubilise préférentiellement Fc et Fc^+ et fait rétrograder l'équilibre jusqu'à disparition de la coloration bleue. Le benzène, l'heptane ou l'éther, en revanche, qui ont une constante diélectrique très faible, ne peuvent

solubiliser que le ferrocène libre. Le déplacement de l'équilibre est alors beaucoup plus lent, à cause de la présence continuelle de Fc^+ en phase aqueuse.

II. ASPECT CINETIQUE.

A. Etude des diverses réactions d'oxydation.

1) L'oxydation du ferrocène ne peut conduire, directement qu'à Fc^+ par

$$Fc + Ox \xrightarrow{3} Fc^+ + Red ,$$

puisque l'oxydation en Fc_2^+ selon

$$2\ Fc + Ox \longrightarrow Fc_2^+ + Red ,$$

supposerait un choc triple. Fc_2^+ est donc formé dans une réaction chimique, de la manière suivante: Fc^+ apparu par la réaction 3 réagit sur le Fc non encore oxydé selon:

$$Fc + Fc^+ \underset{2}{\overset{4}{\rightleftharpoons}} Fc_2^+ .$$

Cet hémiferricinium Fc_2^+ est lui aussi susceptible d'être oxydé:

$$Fc_2^+ + Ox \xrightarrow{4} 2\ Fc^+ + Red .$$

Remarque 1: Notons que, en milieux eau méthanol, les courbes de titrage du ferrocène par divers oxydants[49] font apparaître deux stades successifs d'oxydation correspondant d'abord au couple Fc / Fc_2^+ et, à un potentiel plus élevé, au couple Fc_2^+ / Fc^+.

Remarque 2: Si le couple redox antagoniste n'est pas trop oxydant, la réaction 4 ne se produit que tant qu'il reste du ferrocène dans le milieu pour consommer Fc^+ formé et abaisser ainsi le potentiel du couple Fc_2^+ / Fc^+.

Quand tout le ferrocène a disparu, la réaction s'arrête, dès que Fc^+ a suffisamment augmenté (et Fc_2^+ assez diminué) pour que les potentiels des couples Fc_2^+ / Fc^+ et Red / Ox soient égaux.

Si, en revanche, le couple antagoniste est très oxydant, Fc_2^+ est totalement oxydé en Fc^+ et la fin de la réaction correspond à une solution qui n'est plus bleue, mais jaune. C'est ce qui se produit en particulier lors de l'oxydation par Ce^{IV} ou H_2O_2 concentrés.

Nous n'étudierons maintenant que les cas correspondant à des oxydants pas trop énergiques pour que Fc_2^+ ne soit pas totalement oxydé en Fc^+.

2) Le ferricinium Fc^+ est donc formé dans les réactions 2,3 et 4 et consommé dans la réaction 1. Sous réserve que le milieu ne soit pas trop dismutant, nous négligeons la réaction 2. Si, en outre, la réaction 1 est très rapide par rapport aux réactions 3 et 4, nous pouvons appliquer à l'espèce Fc^+ le principe de l'état stationnaire:

$$(5) \qquad \frac{d(Fc^+)}{dt} = v_3 + 2\,v_4 - v_1 = 0$$

3) L'hemiferricinium Fc_2^+, quant à lui, apparait par la réaction 1 et disparait par la réaction 4.

$$\frac{d(Fc_2^+)}{dt} = v_1 - v_4$$

Or, d'après (5), $\quad v_1 - v_4 = v_3 + v_4$,

nous en déduisons donc:

$$(6) \qquad \frac{d(Fc_2^+)}{dt} = v_3 + v_4 = \{k_3\ (Fc) + k_4\ (Fc_2^+)\}\ (Ox).$$

Cette expression générale de la vitesse d'apparition de Fc_2^+ est valable, quelles que soient les valeurs respectives de v_3 et v_4. Elle se simplifie si l'une des vitesses est grande par rapport à l'autre.

B. $\underline{v_3 >> v_4}$ - Mécanisme du type I.

Dans ce cas

$$(7) \qquad \frac{d(Fc_2^+)}{dt} = v_3 = k_3\ (Fc)\ (Ox)\ .$$

La réaction est globalement du deuxième ordre et d'ordres partiels 1 par rapport au ferrocène et à l'oxydant.

C. $\underline{v_3 << v_4}$ - Mécanisme du type II.

Le shéma réactionnel est alors le suivant:

Fc	+ Ox	$\xrightarrow{3}$	Fc^+	+ Red	lent.
Fc^+	+ Fc	$\xrightarrow{1}$	Fc_2^+		très rapide.
Fc_2^+	+ Ox	$\xrightarrow{4}$	2 Fc^+	+ Red	rapide.

Ici, la réaction 3 joue uniquement le rôle d'une réaction d'initiation, tandis que la réaction principale se propage par l'intermédiaire de la boucle (1) et (4).

L'équation cinétique se réduit dans ce cas à

$$(8) \qquad \frac{d(Fc_2^+)}{dt} = v_4 = k_4\ (Fc_2^+)\ (Ox)\ .$$

La vitesse est proportionnelle à (Fc_2^+) et (Ox) et indépendante de (Fc). La réaction est autocatalytique, d'ordre partiel 1 par rapport à l'oxydant et d'ordre 0 par rapport au ferrocène.

D. v_3 du même ordre que v_4.

Il faut remarquer, tout d'abord, que la vitesse v_3 diminue constamment alors que v_4 augmente ((Fc_2^+) croit et (Ox) ne varie pas sensiblement puisque nous opérons en excès d'oxydant), de sorte que cette situation ne peut être que transitoire. A partir d'un certain temps, v_4 devient grande par rapport à v_3 et la réaction se produit conformement au cas étudié précédemment en C.

Par ailleurs, si la constante de vitesse k_4 est très faible, v_4 ne devient notable que pour des concentrations suffisamment grandes de Fc_2^+ et, par conséquent, n'intervient que sur la fin de la réaction. C'est ce cas qui a été étudié en B, où nous avons complètement négligé v_4.

Par conséquent, quelles que soient les valeurs respectives de k_3 et k_4, la cinétique de la réaction pourra être étudiée, à l'exception éventuellement d'une période transitoire, à l'aide des mécanismes simplifiés exposés dans les paragraphes précédents.

E. Influence de la complexation.

Dans les équations 7 et 8, nous avons négligé, d'une part la complexation possible de Fc^+ et d'autre part la réaction 2 qui ne devient notable que dans les milieux riches en solvant organique. Ces deux phénomènes tendent, d'ailleurs, à provoquer qualitativement le même résultat, c'est à dire à faire rétrograder l'équilibre de dismutation. Néanmoins, alors que la

complexation fait diminuer Fc^+, la réaction 2 fait augmenter cette concentration. Nous allons chercher à indiquer quelle est l'influence de la complexation sur l'allure des courbes cinétiques.

Le shéma réactionnel est le suivant:

$$Fc + Ox \xrightarrow{3} Fc^+ + Red$$

$$Fc^+ + Fc \xrightarrow{2} Fc_2^+$$

$$Fc_2^+ + Ox \xrightarrow{4} 2\,Fc^+ + Red$$

$$Fc^+ + C^- \underset{10}{\overset{9}{\rightleftharpoons}} FcC$$

Deux cas limites apparaissent selon que l'équilibre de complexation est lent ou rapide par rapport à (1).

1) Equilibre de complexation rapide par rapport à (1).

La concentration de Fc^+ libre, notée $(Fc^+)_1$, est, à chaque instant, donnée par

$$K = \frac{k_9}{k_{10}} = \frac{(FcC)}{(Fc^+)_1\,(C^-)}$$

or, $$(FcC) + (Fc^+)_1 = (Fc^+)_t ,$$

si $(Fc^+)_t$ est la concentration totale de Fc^+,

d'où $$(Fc^+)_1 = \frac{(Fc^+)_t}{1 + K\,(C^-)} .$$

Le système précédent devient alors:

$$Fc + Ox \xrightarrow{3} Fc^{+}_{1} + Red$$

$$Fc^{+}_{1} + Fc \xrightarrow{4} Fc^{+}_{2\ 1}$$

$$Fc^{+}_{2\ 1} + Ox \xrightarrow{4} 2\ Fc^{+}_{1} + Red\ .$$

La résolution de ce système, quelles que soient les valeurs respectives de v_3 et v_4, conduit aux mêmes lois cinétiques que précédemment. Néanmoins, la fin de la réaction est, ici, caractérisée par:

$$x_\infty = \frac{x_\infty\ t}{1 + K\ (C^-)}\ .$$

Nous avons porté sur la figure 6 les allures des courbes théoriques, quand il n'y a pas de complexation et dans le cas de complexation rapide, pour les deux types de cinétiques étudiés.

2) Complexation lente.

Dans ce cas, la partie initiale de la courbe cinétique est inchangée, mais, après être passé par un maximum, la concentration en Fc^{+}_{2} décroit par déplacement de l'équilibre de dismutation.

L'allure de ces courbes, ainsi que de celles obtenues sans complexation, est portée sur la figure 7.

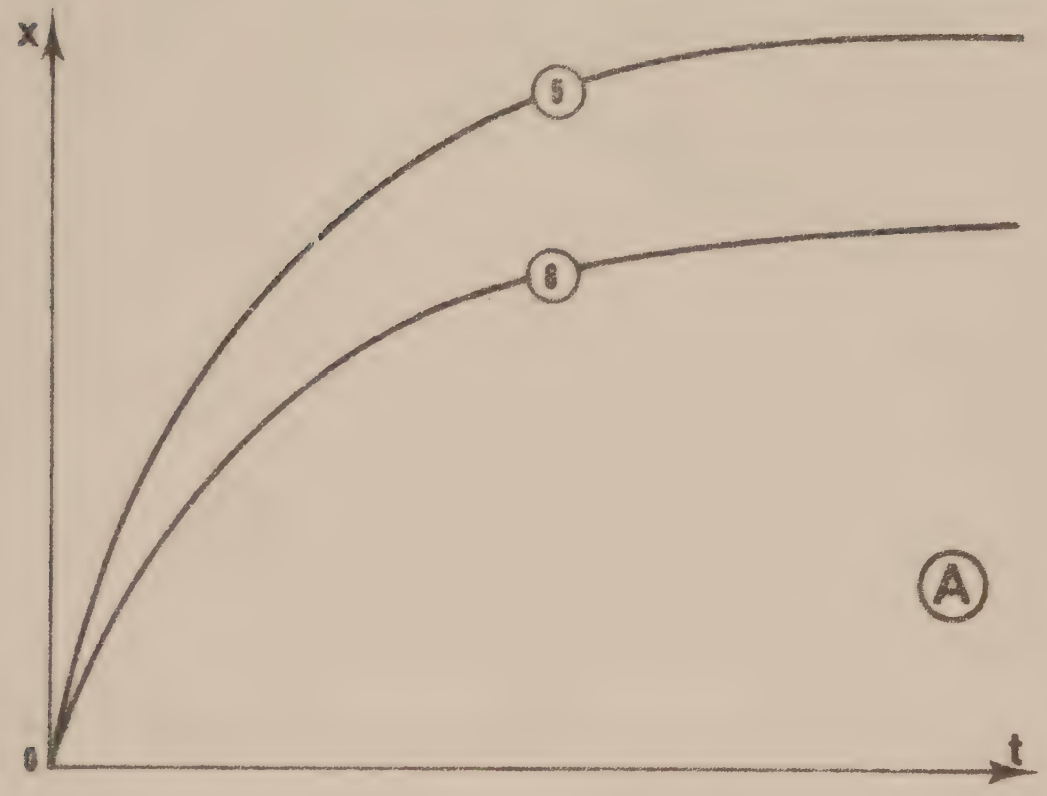
III. CONCLUSION.

L'existence des deux espèces oxydées, Fc^{+} et Fc^{+}_{2}, en équilibre avec Fc, nous a déjà permis d'expliquer le comportement des solutions bleues du point de vue analytique. De plus, ces hypothèses permettent de faire apparaître deux types de comportements cinétiques qui semblent bien correspondre

Fig. 6. Influence d'une complexation rapide sur l'allure des courbes cinétiques.

A) Oxydation du type I.
B) Oxydation autocatalytique (type II).

Courbe 5 et 7: Sans complexation.
Courbe 6 et 8: Avec complexation rapide.



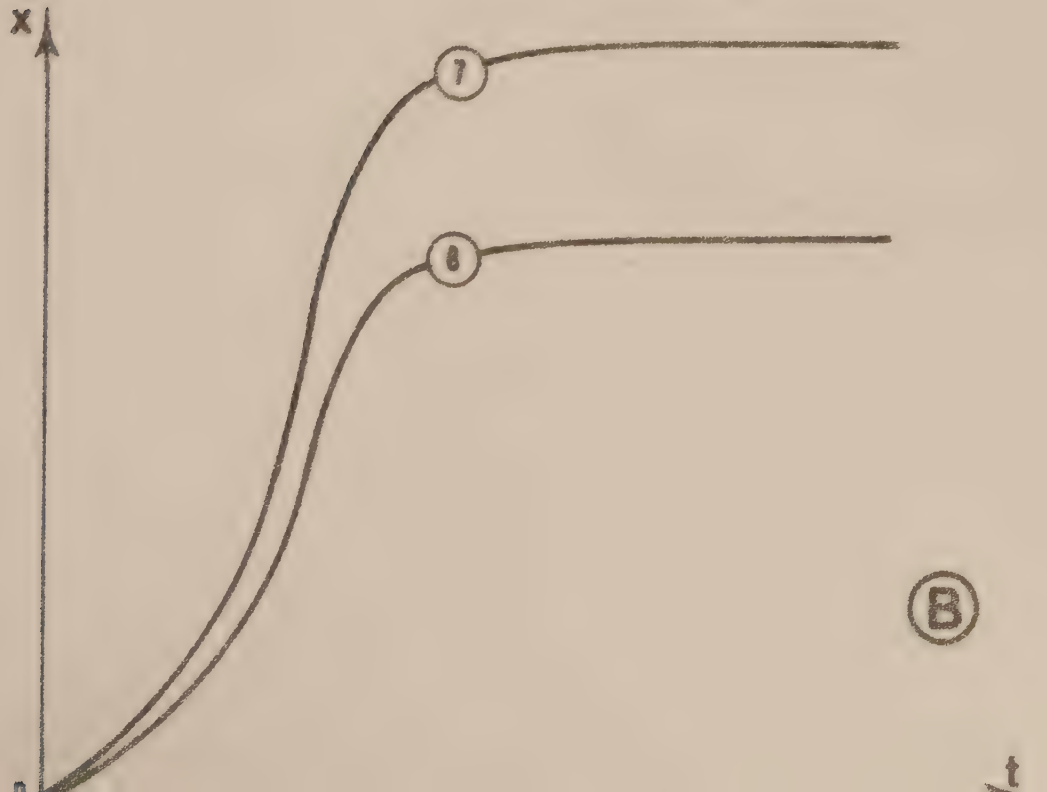
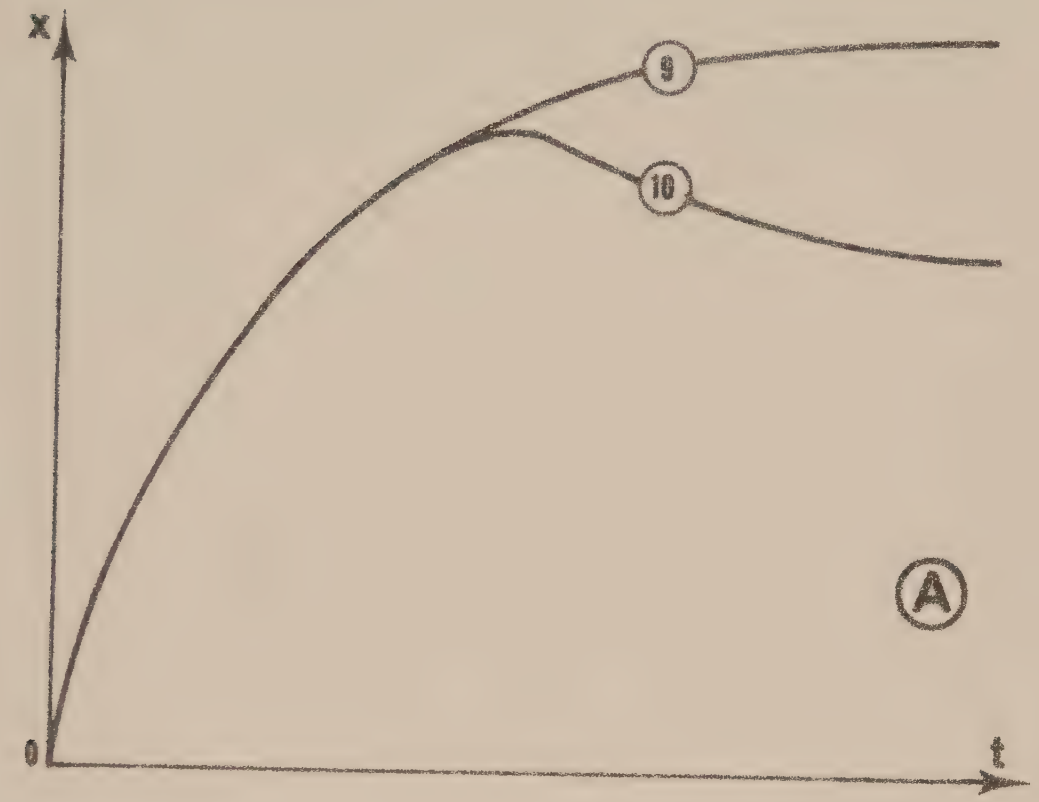
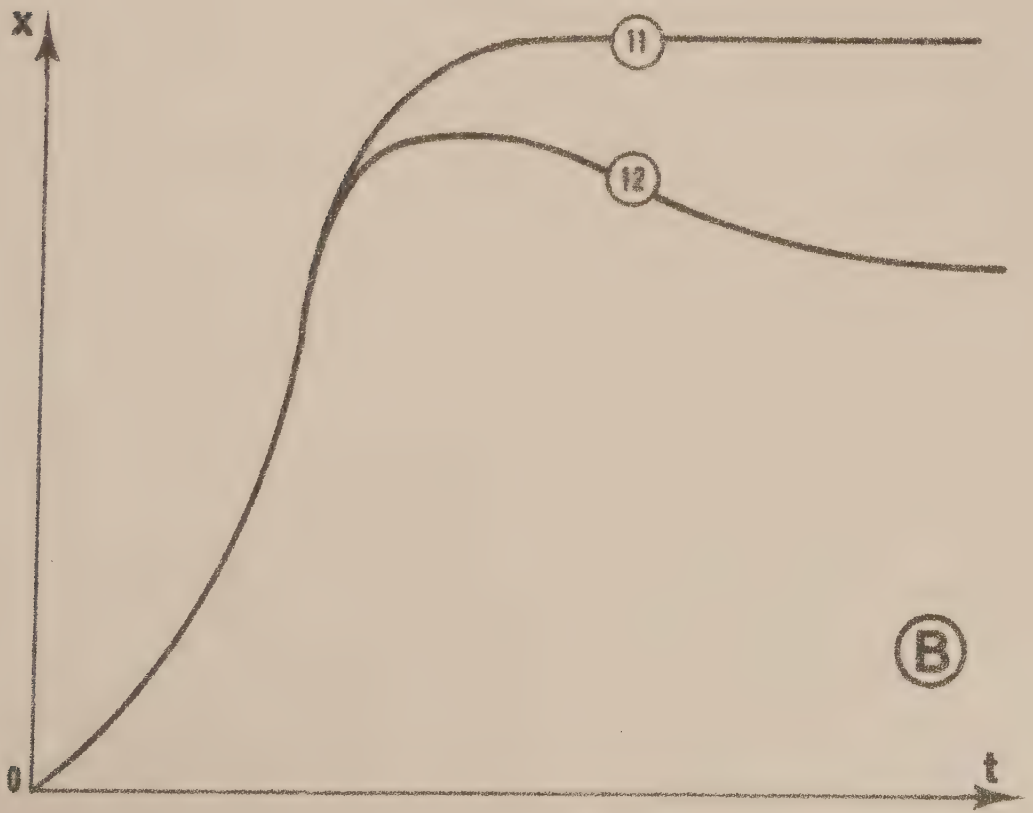


Fig. 7. Influence d'une complexation lente.

A) Oxydation du type I.
B) Oxydation autocatalytique (type II).

Courbes 9 et 11: Sans complexation.
Courbes 10 et 12: Avec complexation lente.





aux indications sommaires exposées dans le chapitre précédent.

Nous allons montrer, en présentant de façon plus précise les résultats expérimentaux, que plusieurs des cas limites ainsi décrits ont effectivement été observés.

CHAPITRE III.

RESULTATS EXPERIMENTAUX DES CINETIQUES D'OXYDATION DU FERROCENE

Les deux types de lois cinétiques exposés au chapitre précédent ont été observés et correspondent, en particulier, aux cas de l'oxydation par la parabenzoquinone et par l'eau oxygénée.

I. OXYDATION PAR LA PARABENZOQUINONE.

A. Etude des cinétiques d'oxydation.

1) L'oxydation du ferrocène par la benzoquinone obéit à un mécanisme du type I:

$$Fc + Ox \xrightarrow{3} Fc^+ + Red$$

$$Fc + Fc^+ \xrightarrow{4} Fc_2^+ \qquad \text{(rapide)}.$$

L'équation différentielle qui régit le phénomène est donc:

$$\frac{d(Fc_2^+)}{dt} = k_3 (Fc) (Ox). \tag{7}$$

Si la concentration de l'oxydant en excès est notée b, l'intégration de l'équation (7) conduit à:

$$\text{Log } (d_\infty - d) = k_3 b t + t_o .$$

La pente du développement linéaire de Log $(d_\infty - d)$ en fonction de t est la constante de vitesse apparente

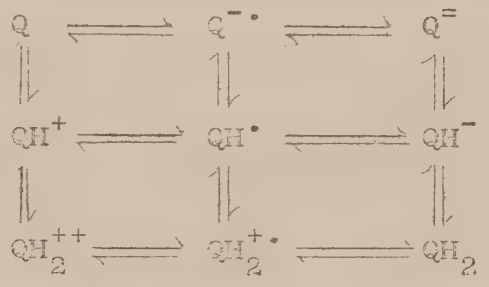
$$\beta = k_3 b .$$

Pour des valeurs de b variables, les valeurs correspondantes de β leur sont proportionnelles et le coefficient de propor-

tionalité est la constante de vitesse k_3.

2) Le couple oxydoréducteur $Q + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons QH_2$ dépend du pH et, par conséquent, k_3 est, elle même, une constante apparente qui rend compte de l'intervention des protons.

Quand le pH du milieu réactionnel varie, la variation correspondante de k_3 est susceptible d'apporter des indications sur le mécanisme de réduction particulier à la quinone. En effet, les étapes possibles pour réduire Q à l'état de QH_2 peuvent être shématisées de la manière suivante[50] :



Les trajets horizontaux correspondent à l'échange de un électron (E) et les parcours verticaux, à la réaction chimique d'échange de un proton (C).

A l'éléctrode, le mécanisme généralement admis est du type ECE, mais, en solution, le problème ne semble pas avoir été résolu. Si l'une des étapes est cinétiquement déterminante, selon qu'elle a un caractère chimique ou électrochimique, la variation de log k_3 avec le pH est linéaire de pente -1 ou 0. En revanche, tout autre type de variation est l'indice d'un mécanisme dans lequel plusieurs des réactions décrites interviennent dans la vitesse apparente.

B. Résultats expérimentaux.

1) L'oxydation du ferrocène a été effectuée par la parabenzoquinone en présence de quantités variables d'acide nitrique, à 20±1°C, dans un milieu eau méthanol contenant 43,2% de solvant organique. Les résultats sont portés sur le tableau I.

Leur analyse montre que, si la quantité d'acide est suffisante ($(H^+) \geq 10^{-2}$ N) les ordres partiels par rapport au ferrocène et à la quinone sont sensiblement égaux à 1 (fig. 8).

(H^+) N	k_3 l.mol.$^{-1}$s.$^{-1}$
10^{-2}	4,3 10^3
$2\ 10^{-2}$	5,6 10^3
10^{-1}	8 10^3

3) La variation de log k_3 avec log (H^+) est linéaire, de pente voisine de 0,2 (fig. 9), ce qui montre que, dans notre étude, la vitesse d'oxydation de Q n'est pas limitée par une seule réaction E ou C.

4) Dans les milieux moins acides ($(H^+) = 10^{-3}$ N), les enregistrements réalisés en présence d'un excès d'oxydant ne présentent plus l'allure d'une cinétique du pseudo premier ordre (tableau I). Pour nous assurer que cette anomalie ne provenait pas de la consommation des protons, nous avons réalisé des réactions équivalentes dans un milieu tamponné (tampon chloracétique, $\mu = 2,5\ 10^{-2}$ M, $pS^+ = 3,6$), dont l'une des propriétés est d'être une source permanente de protons. L'allure des enregistrements obtenus est, en tous points, similaire à celle des courbes cinétiques enregistrées en présence d'acide fort.

TABLEAU I

Oxydation par la quinone.

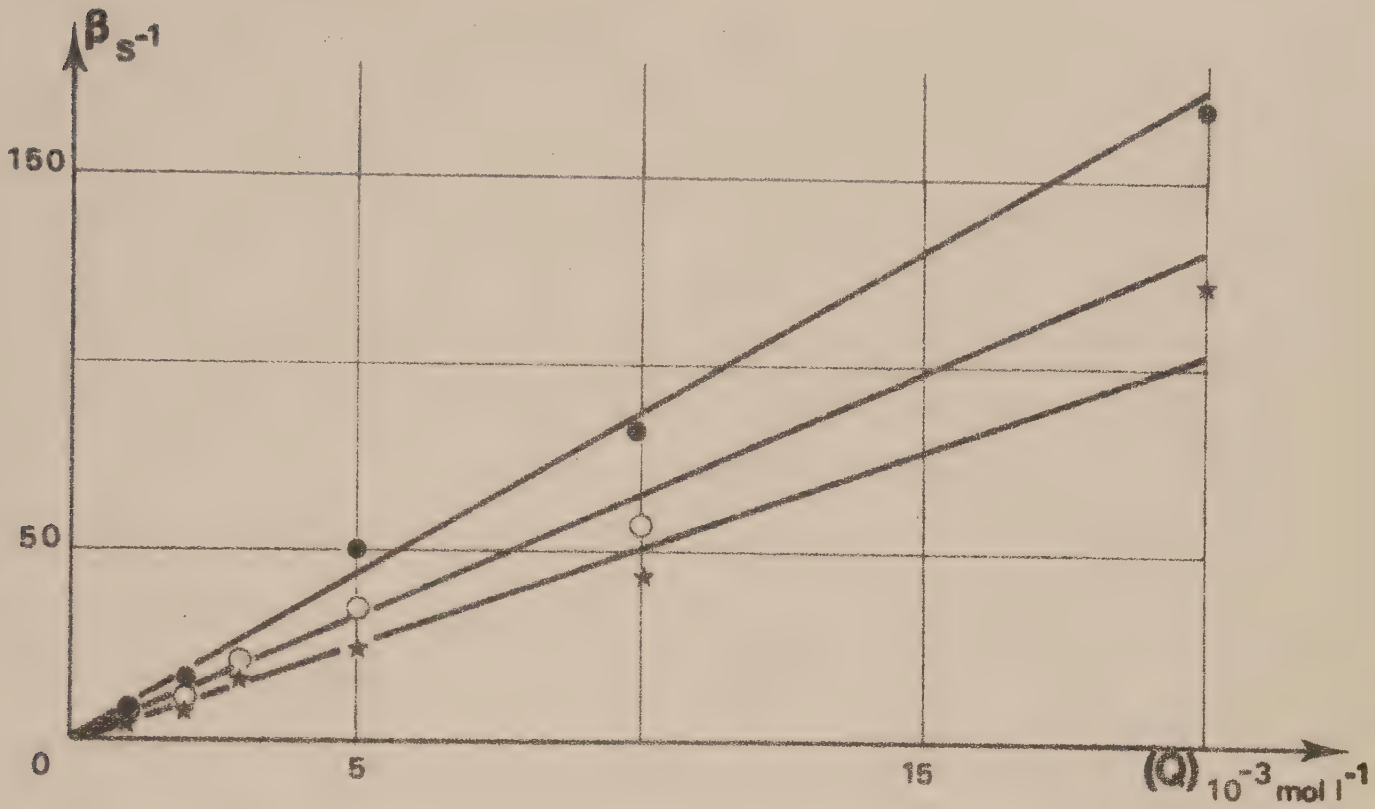
% MeOH = 43,2%

λ = 620 nm

l = 2 cm

$H^+NO_3^-$ N	(Fc) 10^{-4}M	(Q) 10^{-4}M	log (Q)	d_∞	β s^{-1}	log β	observations
10^{-2}	3	10	-3	0,244	3 à 4	0,48 à 0,6	$k_3 = 4300\ M^{-1}s^{-1}$
		20	-2,7	0,242	6 à 7,7	0,78 à 0,89	
		30	-2,52	0,244	16,5	1,22	
		50	-2,3	0,238	21 à 27	1,32 à 1,43	
		100	-2	0,244	40 à 50	1,6 à 1,7	
		200	-1,7	0,250	115 à 140	2,05 à 2,15	
$2\ 10^{-2}$	3	10	-3	0,244	4,5	0,65	$k_3 = 5600\ M^{-1}s^{-1}$
		20	-2,7	0,244	8,5	0,93	
		30	-2,52	0,248	20	1,30	
		50	-2,3	0,248	35	1,54	
		100	-2	0,248	57	1,76	
		200	-1,7	0,248	100	2	
10^{-1}	3	10	-3	0,242	7 à 8	0,85 à 0,9	$k_3 = 8000\ M^{-1}s^{-1}$
		20	-2,7	0,242	13 à 15	1,12 à 1,20	
		50	-2,3	0,250	50	1,7	
		100	-2	0,245	80 à 85	1,9 à 1,93	
		200	-1,7	0,222	170	2,23	
10^{-3}	3	10	-3	0,22			Cinétiques d'ordre différent de l'unité.
		20	-2,7	0,22			
		200	-1,7	0,204			
$10^{-3,6}$	3	10	-3,0	0,23			

Fig. 8. Variation de la constante de vitesse apparente β avec la concentration de la quinone, pour différentes concentrations d'acide nitrique: (H^+) varie de 10^{-2} à 10^{-1} N.



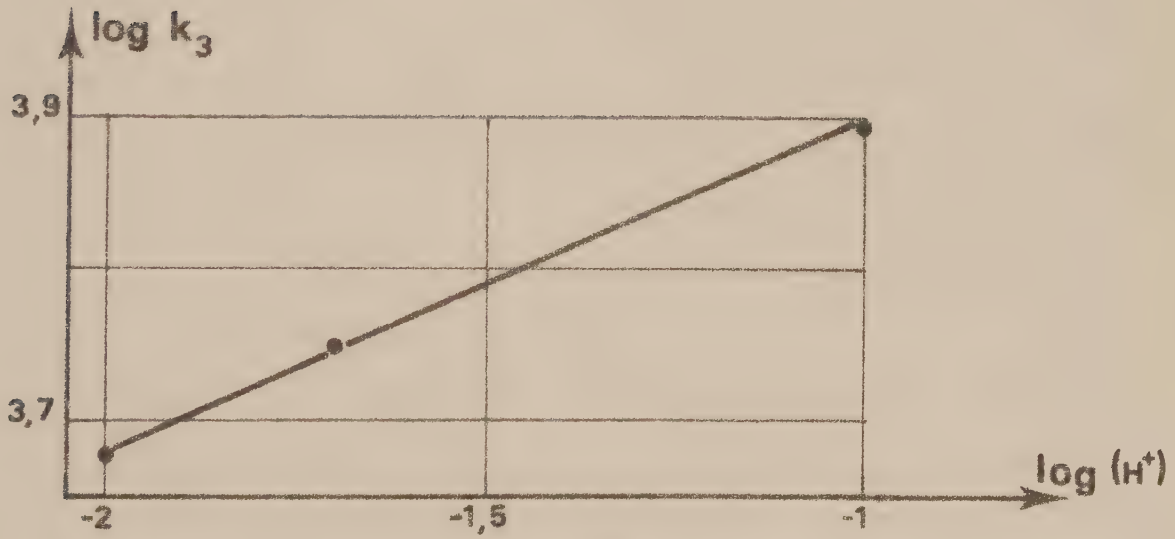


Fig. 9. Variation de la constante de vitesse k_3 avec la concentration d'acide nitrique.

Ces enregistrements n'ont, par conséquent, pas pu être analysés, mais, afin de donner une idée de la vitesse d'oxydation, nous avons porté, sur le tableau II, les temps correspondant à 50 et 90% d'oxydation, respectivement dans les cas où $(H^+) \geq 10^{-3}$ N et $(H^+) \leq 10^{-3}$ N. Ces résultats font apparaître un ralentissement de la vitesse d'oxydation avec la diminution de l'acidité du milieu.

Nos résultats expérimentaux étant exposés, nous allons maintenant reprendre les diverses études concernant la réaction entre Fc et Q et montrer qu'aucun des résultats publiés n'est contradictoire avec notre interprétation.

C. Réactions entre le ferrocène et les quinones.

1) La réaction entre le ferrocène et une quinone a été souvent utilisée, sinon du point de vue cinétique, du moins dans un but préparatif[37]. Plusieurs études[51,52] ne sont pas directement comparables à la notre, car les conditions opératoires sont trop dissemblables. En revanche, les travaux de Omote et coll.[53] peuvent être comparés aux notres.

2) Etudes de Goan et coll.[51] et Brandon et coll.[52].

a) - Goan étudie la formation de complexe par transfert de charge, sous l'action de la parabenzoquinone. Il opère dans le benzène, en l'absence d'acide, et met en évidence plusieurs complexes, par mesure de résistivité.

- Brandon fait réagir la 2,3-dichloro 5,6-dicyano quinone (DDQ) sur le ferrocène et obtient un précipité noir qu'il recristallise dans CH_3CN. Dans ce milieu, le composé ne présente pas de bande d'absorption à 620 nm. Une étude par spectrophotometrie infrarouge, ainsi que l'analyse élémentaire conduisent à lui attribuer la formule $Fc^+ DDQ^-$.

TABLEAU II

Evolution de $t_{1/2}$ et $t_{90\ \%}$ avec l'acidité du milieu.

(H^+) N	(Q) 10^{-4} l.	(Fc) 10^{-4} l.	d_∞	$t_{1/2}$ s	$t_{90\ \%}$ s
10^{-1}	10	3	0,244	0,090	0,310
10^{-2}	10	3	0,247	0,175	0,050
10^{-3}	10	3	0,224	0,7	10,2
$10^{-3,6}$	10	3	0,230	1,1	12,5
10^{-1}	20	3	0,242	0,043	0,135
10^{-2}	20	3	0,240	0,090	0,42
10^{-3}	20	3	0,222	0,33	4,6
10^{-1}	200	3	0,222	-	(0,013)
10^{-2}	200	3	0,250	-	(0,014)
10^{-3}	200	3	0,200	0,026	0,30

b) Dans ces expériences, l'absence d'acide ou même de toute forme chargée permet d'expliquer la formation de composés du type $Fc^+ Q^-$. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le sel de ferricinium de formule $Fc^+ DDQ^-$ ne présente pas de bande à 620 nm.

3) Etude de Omote et coll.[53].

Omote fait réagir Fc avec la parabenzoquinone en milieu CH_2Cl_2, en présence de $AlCl_3$. Il met en évidence, par chromatographie, d'une part l'hydroquinone et d'autre part une forme oxydée du ferrocène à laquelle il attribue, arbitrairement, la formule Fc^+. En effet, Omote n'a pas reussi à séparér les produits de la réaction et n'a donc pas pu analyser cette forme oxydée. Il n'apporte, par conséquent, aucune justification au choix de cette formule dont l'adoption découle simplement de l'ignorance de la multiplicité des stades d'oxydation.

D. Conclusion.

L'étude de l'oxydation par la quinone nous a permis, dans le cas où $(H^+) \geq 10^{-2}$ N, d'une part, de vérifier le mécanisme que nous avions proposé et, d'autre part, de montrer, par le calcul des constantes de vitesse à différents pH, que les protons interviennent de façon complexe dans la cinétique de réaduction de la quinone. En revanche, dans les cas où $(H^+) \leq 10^{-3}$ N, la réaction n'obéit plus à la même loi cinétique. Nous avons pu, néanmoins, comparer les vitesses apparentes moyennes et montrer qu'elles diminuent avec l'acidité du milieu.

Enfin, le seul résultat positif qui apparaisse dans la littérature concernant ce type de réactions est celui de Brandon qui confirme que le cation Fc^+ n'absorbe pas à $\lambda = 620$ nm.

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus lors de l'oxydation par l'eau oxygénée et montrer que les expériences décrites permettent de vérifier plusieurs cas, correspondant au deuxième type d'oxydation, développés dans l'étude théorique.

II. OXYDATION PAR L'EAU OXYGENEE.

L'étude des cinétiques d'oxydation par H_2O_2 a été effectuée dans un milieu eau méthanol contenant 43,2% d'alcool, à 20 ± 1 °C, en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique ou sulfurique.

A. Etude des courbes cinétiques.

1) L'oxydation par H_2O_2 obéit à un mécanisme du type:

$$Fc + Ox \xrightarrow{3} Fc^+ + Red. \quad \text{Etape d'initiation.}$$

$$Fc + Fc^+ \xrightarrow{\frac{1}{2}} Fc_2^+$$

$$Fc_2^+ + Ox \xrightarrow{4} 2\,Fc^+ + Red. \quad \text{Etapes de propagation.}$$

L'apparition de Fc_2^+ est régie par l'équation différentielle

$$(8) \qquad \frac{d(Fc_2^+)}{dt} = k_4 (Fc_2^+) (Ox).$$

Si x et (b-x) sont respectivement les concentration de Fc_2^+ et de l'oxydant à l'instant t, l'équation (8) devient:

$$\frac{dx}{x\,(b-x)} = k_4\, dt \quad , \text{ dont l'intégration conduit à:}$$

$$(11) \qquad \text{Log } \frac{d}{d_\infty - d} = k_4\, b\, t + t_o \quad .$$

La pente du développement linéaire de Log $\frac{d}{d_\infty - d}$ en fonction de t est la constante de vitesse apparente $\beta = k_4\, b$. Pour

des valeurs variables de b, β varie proportionellement et le facteur de proportionalité est k_4.

2) Comme dans le cas de l'attaque par la quinone, k_4 est, elle même, une constante apparente qui rend compte de l'intervention des protons.

3) Selon que nous opérons en milieu HCl ou H_2SO_4, les courbes cinétiques font apparaître une complexation respectivement lente ou rapide par rapport au processus d'oxydation. Nous avons vu que la complexation ne modifie pas les ordres partiels par rapport à chacun des constituants, et par conséquent ne crée pas de difficulté supplémentaire pour le développement des cinétiques. En revanche, d'autres phénomènes vont, comme nous allons le voir, compliquer l'étude des courbes cinétiques.

4) Difficultés liées au développement des enregistrements cinétiques.

a) Valeur de d_∞

La concentration du ferrocène n'intervient pas dans l'expression de la vitesse d'oxydation. Cependant cette espèce est consommée dans la réaction. Par conséquent, deux cas apparaissent, selon que la fin de la réaction est provoquée par la disparition du ferrocène ou de l'oxydant.

- Si le ferrocène est en excès, c'est l'oxydant qui limite la réaction et l'équation (11) décrit le phénomène d'oxydation jusqu'à la fin de la réaction caractérisée par $b - x \rightarrow 0$. Dans ce cas, d_∞ est la valeur lue sur l'enregistrement cinétique.
- Si l'oxydant est en excès, d_∞ , dans l'équation (11) représente la valeur de la densité optique de la solution qui serait atteinte si tout l'oxydant était consommé: $d_{\infty\ th.}$

Cette valeur ne sera jamais obtenue puisque c'est la disparition du ferrocène qui arrête la réaction. Ceci se traduit, sur les enregistrements cinétiques, par une courbe qui, dans sa partie initiale, est représentative de l'équation (11) mais présente, pour une certaine valeur de d, un point d'arrêt, comme le montre la figure 10. Dans ce cas, pour développer les courbes cinétiques, il est nécessaire de calculer $d_{\infty\ th.}$ et, pour cela, il faut connaître la valeur de l'absorption molaire de l'hémiferricinium à la longueur d'onde utilisée.

b) Détermination de ε de Fc_2^+.

- Un nombre important de valeurs de ε ont été proposées, comme le montre le tableau suivant:

ε $l.mol.^{-1}cm^{-1}$	λ nm	nature anion	Référence
342	618	picrate	54
360	618	ClO_4^-	37
394	620	$Cl_3C\text{-}CO_2^-$	54
435	620	ClO_4^-	43
450	618	ClO_4^-	55
532	616	I_3^-	56 *

Tableau III.

* : Il s'agit ici, non pas d'une mesure directe, mais d'un calcul à partir de l'équilibre entre Fc^+ et I_3^-.

- Tout d'abord, ces déterminations n'ont jamais été effectuées à partir d'une solution bleue titrée; la concentration de l'espèce bleue a été calculée à partir de la disparition du ferrocène, en supposant la formule Fc^+.

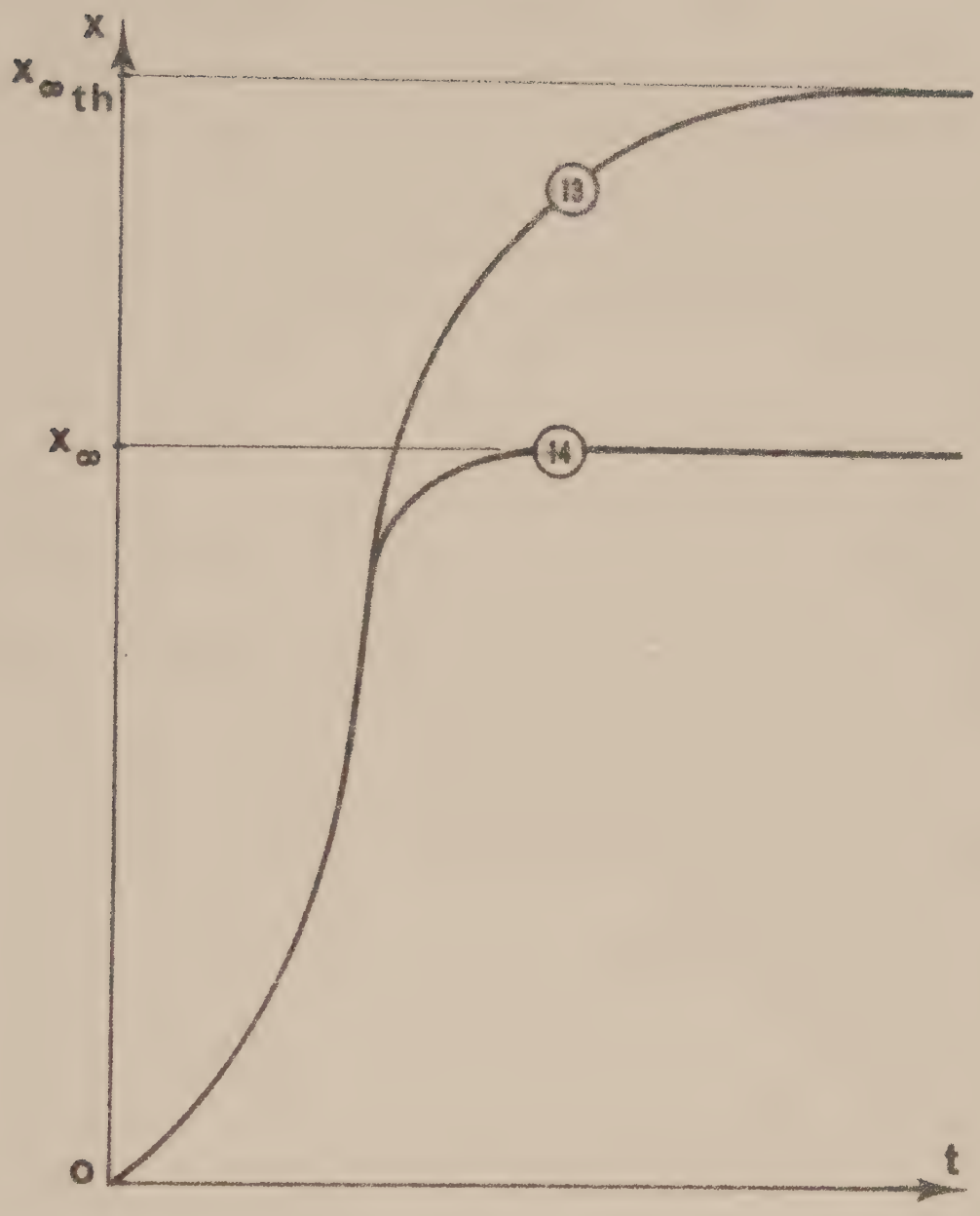


Fig. 10. Allure des cinétiques d'oxydation autocatalytiques pour diverses concentrations en ferrocène.

Courbe 13: Concentration en Fc > stoechiométrie.
Courbe 14: Concentration en Fc < stoechiométrie: Réaction limitée par le ferrocène.

Or comme la formule de cette espèce est Fc_2^+, la concentration effective est la moitié de celle calculée par les divers auteurs. D'autre part, les valeurs proposées, qui sont homogènes entre elles, varient sensiblement. Ceci est vraisemblablement du à l'existence de complexes avec ces divers anions, qui ont masqué une partie de la forme oxydée et entrainé une détermination erronée de sa concentration.

Après de nombreuses manipulations, dans divers milieux eau-MeOH, en présence d'un acide dont l'anion est l'un des moins complexants (HNO_3), nous avons adopté pour $\varepsilon_{Fc_2^+}$, au maximum d'absorption (λ variant de 618 à 630 nm), la valeur:

$$\varepsilon = 920 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1} .$$

c) Détermination de la constante apparente β .

Outre les problèmes rencontrés habituellement dans les études cinétiques, la nature du phénomène observé provoque ici des difficultés supplémentaires, qui tendent à altérer la précision obtenue sur la détermination de β .

- En début de réaction, $v_4 \simeq o$ et la réaction d'initiation (3) n'est pas négligeable, par rapport au processus global d'oxydation. Par conséquent, l'équation (11) n'est pas applicable.
- Quand la fin de la réaction est provoquée par la disparition totale de Fc, nous avons vu que la courbe cinétique doit présenter un point d'arrêt. Dans de nombreux cas, quand (Fc) devient très faible, la réaction 1 n'est plus rapdie par rapport à (4) et l'équation (11) n'est plus applicable. La fin de la courbe présente un arrondi

au lieu du point d'arrêt théorique et ne peut donc pas être utilisée pour le développement des cinétiques.

- Enfin, la réaction est autocatalytique, de sorte que sa vitesse initiale est très sensible à la moindre trace de catalyseur restée sur les parois de la cuve, si bien que la vitesse peut parfois sembler incompatible avec les concentrations des réactifs.

B. Résultats expérimentaux.

Les résultats sont portés sur les tableaux IV et V, relatifs aux études effectuées respectivement en milieu chlorhydrique et sulfurique.

1) En milieu chlorhydrique.

a) L'analyse des résultats (fig. 11) montre que la réaction est du premier ordre par rapport à H_2O_2 et à Fc_2^+ .

b) Quelle que soit l'acidité du milieu ((H^+) varie de 0,2 N à 0,4 N), à (Cl^-) constant ((Cl^-) = 0,4 N), les valeurs de β se répartissent statistiquement autour d'une même droite, et, par conséquent, il n'apparait pas de variation de la vitesse d'oxydation sur la gamme d'acidité utilisée:

$$k_4 = 0,89 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1} .$$

c) Toutes les courbes cinétiques étudiées présentent un maximum (fig. 3D) et correspondent donc au cas de la complexation de Fc^+ par Cl^-, lente vis à vis du processus d'oxydation. Nous n'avons pu calculer, à partir de ces courbes, la vitesse de complexation, car, très souvent, la différence entre la densité optique du maximum et d_∞ est trop faible.

d) Dans certaines conditions, mal définies, la densité optique, après être passée par un maximum, diminue, pour croître

TABLEAU IV

Oxydation du ferrocène par H_2O_2 en milieu chlorhydrique.

43,2 % MeOH
l = 2 cm
t = 20 °C

(HCl) N	(Fc) 10^{-3} M	(H_2O_2) 10^{-3} M	$\log(H_2O_2)$	β mn^{-1}	log β	observ.
	1	17,9	-2,75	1,0	0,0	
	1	16,1	-2,795	0,91	-0,04	
	1	14,3	-2,845	0,78	-0,11	
0,4	1	12,5	-2,90	0,67	-0,175	λ = 624 nm
	1	10,7	-2,97	0,59	-0,23	
	1	8,95	-3,05	0,44	-0,355	
	1	7,15	-3,145	0,34	-0,47	
	1	18,6	-2,73	1,0	0,0	
	1	14,9	-2,83	0,69	-0,16	
0,4	1	11,5	-2,94	0,58	-0,24	λ = 620 nm
	1	7,5	-3,125	0,36	-0,445	
	1	3,75	-3,425	0,185	-0,73	
	1	18,6	-2,73	0,92	-0,04	
	1	14,9	-2,83	0,76	-0,12	
0,3 N +	1	11,5	-2,94	0,63	-0,20	λ = 620 nm
LiCl 0,1 N	1	7,5	-3,125	0,41	-0,39	
	1	3,75	-3,425	0,25	-0,60	
	1	17,4	-2,76	0,85	-0,07	
0,2 N +	1	13,9	-2,86	0,78	-0,11	λ = 620 nm
LiCl 0,2 N	1	3,5	-3,46	0,19	-0,76	

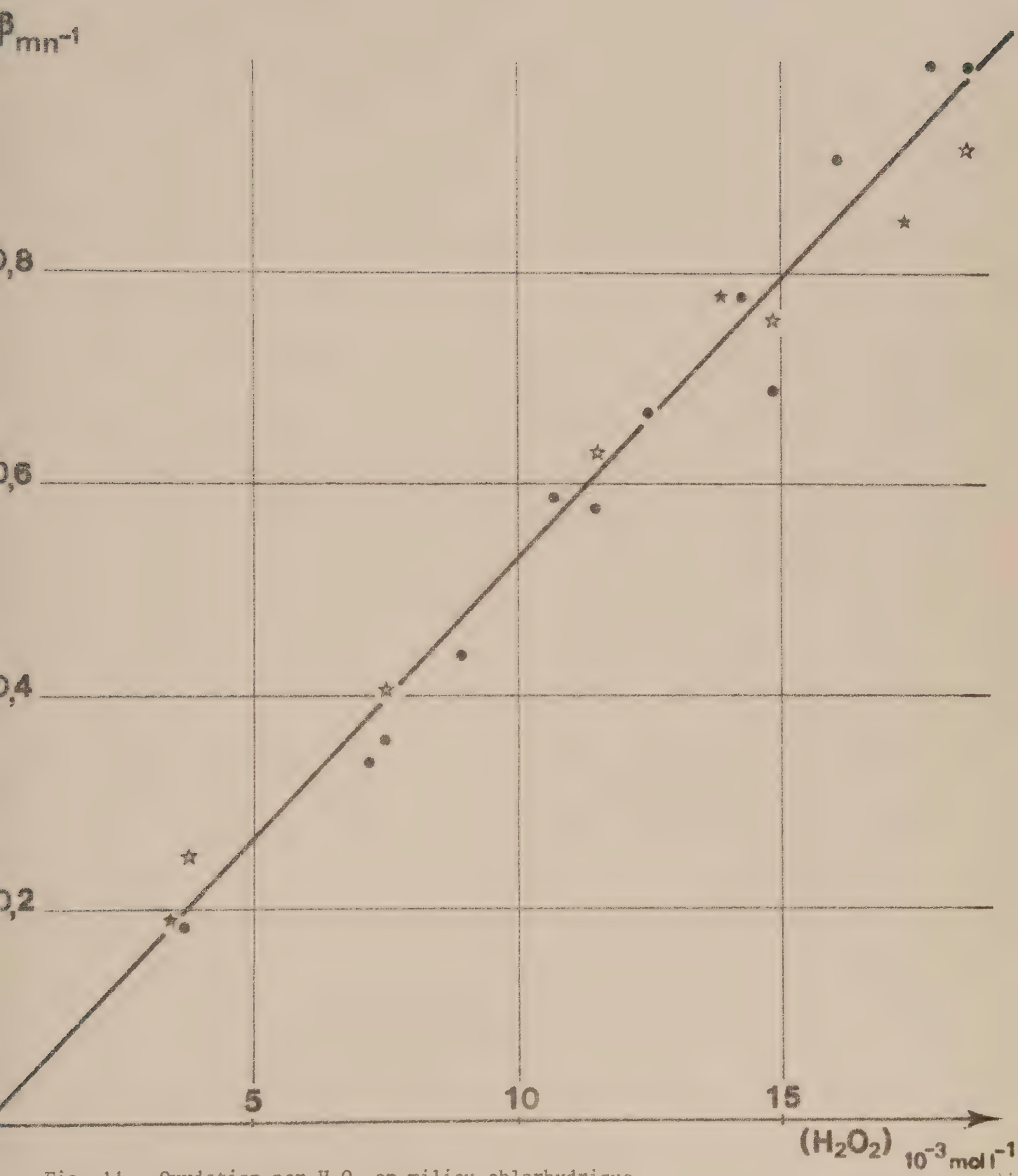


Fig. 11. Oxydation par H_2O_2 en milieu chlorhydrique.

Variation de la constante de vitesse apparente β avec la concentration en H_2O_2, pour diverses concentrations d'acide: { (HCl) varie de 0,4 à 0,2 N }.

de nouveau et se stabiliser, semble t'il, à une position pouvant être, soit intermédiaire entre le maximum et le minimum, soit plus haute que le maximum relatif initial. Le manque de renseignements, du aux difficultés de reproductibilité, ne nous a pas permis de conclure sur la nature de ce phénomène. Peut être est-il du à des complexations successives, mettant en jeu des espèces absorbant à la longueur d'onde de travail.

2) En milieu sulfurique.

a) Nous avons montré (fig. 3A) que la réaction est du premier ordre par rapport à Fc_2^+ . En effet, la vitesse d'apparition est identique, soit en laissant la réaction se développer jusqu'à un temps τ , soit en introduisant, comme concentrations initiales, celles de Fc_2^+, Fc et H_2O_2 présentes dans la solution précédente au temps τ .

b) Nous avons vérifié que la réaction est d'ordre zéro par rapport au ferrocène (fig. 3B). En effet, pour une même concentration en H_2O_2 et des quantités variables de ferrocène, la partie initiale des courbes est superposable.

c) L'analyse des résultats (fig. 12) montre que l'ordre par rapport à H_2O_2 est sensiblement égal à l'unité. Les valeurs de k_4, obtenues pour diverses concentrations de H_2SO_4 sont:

H^+ N	k_4 l.mol.$^{-1}$s^{-1}
0,4	1,4
0,2	1,0

d) Contrairement à ce qui avait été observé en milieu HCl, la vitesse d'oxydation varie avec l'acidité. Néanmoins,

TABLEAU V

Oxydation du ferrocène par H_2O_2 en milieu sulfurique.

43,2 % MeOH
l = 2 cm
t = 20 °C

(H_2SO_4) M	(Fe) 10^{-3} M	(H_2O_2) 10^{-3} M	$\log(H_2O_2)$	β mn^{-1}	$\log \beta$	observ.
0,4	1	13	-1,89	0,93	-0,03	λ = 630 nm
	1	10,4	-1,98	0,75	-0,125	
	1	7,8	-2,11	0,7	-0,155	
	1	5,2	-2,285	0,41	-0,39	
	1	2,6	-2,585	0,26	-0,585	
0,4	1	9,3	-2,03	0,715	-0,145	λ = 620 nm
0,2	1	9,3	-2,03	0,61	-0,215	λ = 620 nm
	1	10,6	-1,73	1,05	0,02	
	1	14,9	-1,83	0,85	-0,07	
	1	11,1	-1,955	0,69	-0,16	
	1	7,5	-2,125	0,50	-0,30	
	1	3,75	-2,425	0,32	-0,495	

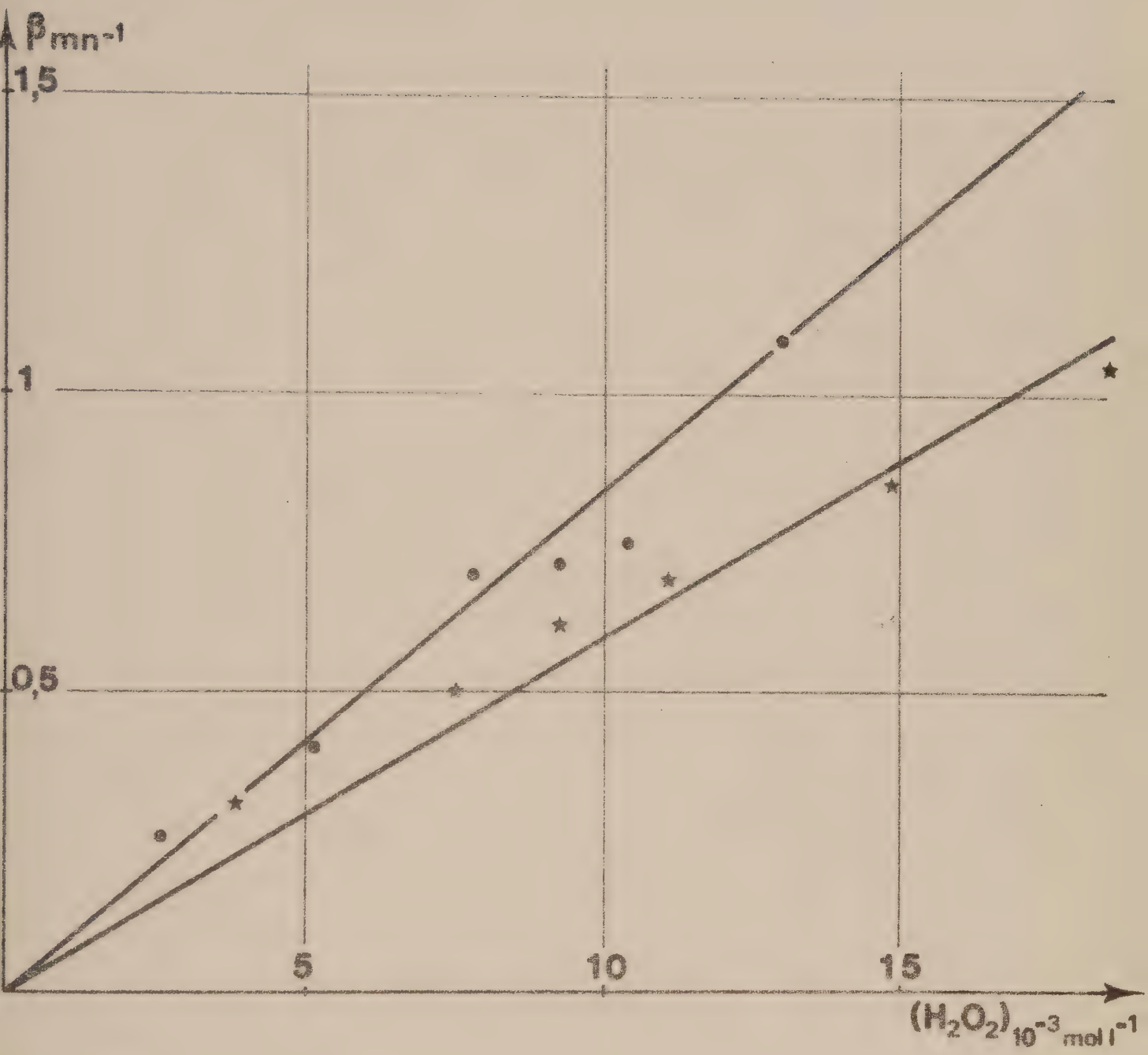


Fig. 12. Oxydation par H_2O_2 en milieu sulfurique.

Variation de la constante de vitesse apparente β avec la concentration en H_2O_2, pour diverses concentrations d'acide :

● (H_2SO_4) = 0,4 N

★ (H_2SO_4) = 0,2 N

l'influence du pH reste faible puisque, en milieux HCl ou H_2SO_4, k_4 varie de 0,9 à 1,4 $l.mol^{-1}s^{-1}$, sur la gamme étudiée.

e) Les courbes ne présentent, en général, pas de maximum, mais un point d'arrêt, ce qui indique une vitesse de complexation rapide par rapport au processus d'oxydation. Néanmoins, à faible concentration de Fc et forte concentration de H_2O_2, nous avons observé des courbes présentant un maximum (fig. 3B). Ce résultat se conçoit si l'on observe que, compte tenu de l'équilibre rapide $Fc + Fc^+ \rightleftharpoons Fc_2^+$, à concentration en Fc_2^+ donnée, plus (Fc) est faible et plus (Fc^+) est grand et, par conséquent, plus la complexation par $SO_4^=$ joue un rôle important.

3) Complexation par Cl^- et $SO_4^=$.

a) En milieu chlorhydrique, le maximum obtenu est toujours supérieur à la valeur de d_∞ mesurée en milieu sulfurique, pour des concentrations équivalentes de Fc et H_2O_2. Cette observation confirme que la complexation par Cl^- est plus lente que par $SO_4^=$.

b) L'état d'équilibre, en revanche, correspond, pour des concentrations équivalentes de réactifs, à des valeurs de d_∞ plus faibles, en milieu HCl que en milieu H_2SO_4. Comme la seule espèce qui absorbe à cette longueur d'onde est Fc_2^+, ceci montre que la constante de complexation par Cl^- est plus grande que par $SO_4^=$.

c) Nous avons cherché à déterminer, par spectrophotométrie, les valeurs des constantes de complexation, à partir de solutions à l'équilibre. Or l'adjonction de quantités, même importantes, de KCl ne modifie par, rapidement, le spectre de façon notable. En revanche, l'utilisation de HCl à des

concentrations équivalentes provoque une complexation immédiate. Il semble donc que, d'une part, les protons interviennent dans l'étape de complexation et que, d'autre part, l'équilibre observé cinétiquement ne soit, en fait, qu'un pseudo équilibre. L'étape finale correspondrait à une réorganisation des produits de la réaction qui pourrait justifier le manque de réactivité ultèrieur vis à vis de KCl.

C. Conclusion.

L'oxydation du ferrocène par l'eau oxygénée nous a permis de présenter un exemple correspondant au mécanisme proposé dans l'étude théorique. Cet exemple est particulièrement intéressant, par lui même, puisque c'est, à notre connaissance, la première étude d'une cinétique d'oxydation du ferrocène présentant ces caracteristiques. Seuls Pladziewicz et Espenson[34] ont signalé une catalyse par le produit de la réaction, lors de l'oxydation du ferrocène par le chrome VI, sans toutefois l'étudier.

De plus, l'accord obtenu entre les observations expérimentales et les prévisions théoriques peut déjà être considéré comme une preuve de la validté des hypothèses énoncées au début de ce travail.

Certains points, malgré tout, ne semblent pas encore être bien expliqués, en particulier, l'intervention des protons, au stade de l'oxydation, d'une part, et à celui de la complexation, d'autre part. C'est pourquoi nous avons choisi un couple oxydoréducteur ne dépendant pas du pH, pour étudier, plus particulièrement, l'influence de la nature du solvant sur la vitesse d'oxydation du ferrocène.

III. OXYDATION PAR LE FER III.

L'étude de l'oxydation du ferrocène par le fer^{III} a été effectuée en présence d'acide nitrique, dont l'anion est très peu complexant, à concentration $(H^+) \geqslant 10^{-2}$ N. Nous avons opéré dans divers milieux eau méthanol. Dans tous les cas, les réactions sont rapides ($t_{1/2}$ de l'ordre de 10 ms) et nous avons, par conséquent, suivi l'apparition de Fc_2^+ à 600-700 nm, à l'aide d'un appareil de flux stoppé. Les caracteristiques des réactions observées changent avec la nature du milieu et nous étudierons, successivement, les cas de milieux riches en eau ou en méthanol.

A. Oxydation dans les milieux riches en eau (25,0 et 43,2% MeOH):

1) Etude des courbes cinétiques.

Le mécanisme de la réaction est le même que celui décrit dans le cas de l'oxydation par la quinone:

$$\frac{d\,(Fc_2^+)}{dt} = k_3\,(Fc)\,(Ox)\,. \qquad (7)$$

Un excès de l'un des réactifs fait dégénérer l'ordre de la réaction. Le développement des cinétiques permet, alors, de déterminer la constante apparente β . La variation de la concentration de l'espèce en excès conduit à la valeur de k_3.

2) Difficultés expérimentales.

a) Solubilité du ferrocène.

Dans un mélange eau méthanol à 25% d'alcool, la solubilité du ferrocène est voisine de $4\ 10^{-4}$ mol.l^{-1}. Or, dans la méthode du flux stoppé, les solutions, préparées dans le milieu choisi, sont diluées deux fois, si bien que la concentration de Fc utilisable est, au maximum, $2\ 10^{-4}$mol.l^{-1}.

b) Vitesse de la réaction.

Bien que la concentration du ferrocène soit très faible, la réaction est déjà très rapide ($t_{1/2}$ < 10 ms) et il n'est pas possible de la ralentir par diminution de la concentration de fer^{III}, si nous voulons conserver cet oxydant en excès.

3) Résultats expérimentaux.

Les résultats sont portés sur le tableau VI. Les valeurs de k_3 sont bien constantes, d'autant plus que, dans le milieu à 25% de méthanol, en particulier, les valeurs des constantes apparentes sont élevées, ce qui rend plus délicate leur détermination.

% MeOH	H^+ N	k_3 $l.mol^{-1}s^{-1}$
25	10^{-2}	30 000
43,2	$1,5\ 10^{-2}$	15 000
43,2	10^{-2}	13 000

4) Résultats de Peczon[57] et de Pladziewicz et Espenson[34].

Peczon et Pladziewicz ont étudié la cinétique d'oxydation du ferrocène par le fer^{III}, respectivement en milieux eau-acetone et eau-THF. Bien qu'ils aient admis pour l'espèce bleue la formule Fc^+, leurs résultats sont corrects, car ils ont choisi pour ε_{Fc^+} une valeur sensiblement égale à la moitié de $\varepsilon_{Fc_2^+}$.

a) Résultats de Peczon.

En milieux eau-acetone (1/1 et 2/3 en volume), Peczon a observé que les ordres partiels par rapport à chaque réactif

TABLEAU VI

Oxydation du ferrocène par Fe^{III} en milieu nitrique.

t = 20 °C
λ = 620 nm
l = 2 cm

% MeOH	(Fc) 10^{-4} M	(Fe^{III}) 10^{-4} M	(HNO_3) 10^{-2} N	β s^{-1}	k_3	k_3 moy.
25	2	50	1	144	29 000	30 000
	1,5	50	1	143	29 000	
	1,2	50	1	153	31 000	
	2	100	1	280	28 000	
	2	30	1	95	31 500	
43,2	6	20	1,5	29,7	15 000	15 000
	5	20	1,5	26,3	13 500	
	4	20	1,5	31	15 500	
	3	20	1,5	32	16 000	
	5	15	1	16,2	11 000	13 000
	5	20	1	26	13 000	
	4	20	1	26	13 000	
	3	20	1	26	13 000	
	6	20	1	25	12 500	
	5	100	1	150	15 000	
	5	80	1	115	14 000	
	5	60	1	76,5	13 000	
	5	50	1	63	12 500	
	5	40	1	55	14 000	
	5	30	1	38,2	13 000	

sont égaux à l'unité. Il a mis en évidence, en milieux très acides, une catalyse par divers anions, et montré que la vitesse croît quand le pH de la solution ou la teneur en solvant organique décroissent.

% Acetone (vol.)	μ M	k_3 l.mol^{-1}s^{-1}
50	0,14	1 500
50	1	40 000
60	1	26 000

b) Résultats de Pladziewicz et Espenson.

Ces auteurs ont étudié principalement la variation de la constante de vitesse k_3 avec la température, dans un milieu eau-THF (1/1 en volume).

Température °C	k_3 l.mol^{-1}s^{-1}
10	4 200
25	10 500
40	25 600

5) Conclusion.

Outre la vérification des ordres partiels par rapport à Fc et au fer^{III}, égaux à l'unité, les résultats font apparaître, d'une part une légère influence de l'acidité sur la vitesse de la réaction, et d'autre part une effet important de la teneur en solvant organique: que ce soit de l'acetone ou du méthanol, l'augmentation de leur pourcentage dans le milieu réactionnel ralentit sensiblement la vitesse d'oxydation.

B. Oxydation dans les milieux riches en méthanol (74,6 et 87,7%).

Ici, l'équilibre de dismutation $Fc + Fc^+ \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Fc_2^+$ n'est plus totalement déplacé dans le sens 1 et le shéma réactionnel devient, de ce fait, plus complexe. En particulier, les ordres partiels, par rapport à chaque réactif, ne sont plus exactement égaux à 1. Ils sont néanmoins suffisamment proches de l'unité pour qu'il soit possible d'étudier les enregistrements cinétiques.

1) Mélange eau-méthanol à 74,6 % d'alcool.

a) Etude des courbes cinétiques.

Nous opérons en excès d'oxydant pour faire dégénérer la réaction. Si le développement de log $(d_\infty - d)$ en fonction de t est linéaire, l'ordre partiel par rapport à Fc est égal à 1. Dans ce cas, l'ordre partiel par rapport à l'oxydant est donné par la pente de log β en fonction de log (Fe^{III}).

b) Résultats.

Les résultats sont portés sur le tableau VII. Le développement de log $(d_\infty - d)$ en fonction de t est linéaire et log β varie linéairement en fonction de log (Fe^{III}). La pente de cette droite est 1,4 (fig. 13).

c) Conclusion.

Dans ce milieu, et dans le domaine de concentrations utilisées, la vitesse d'oxydation du ferrocène vérifie la loi empirique:

$$\frac{d\,(Fc_2^+)}{dt} = k\ (Fc)\ (Fe^{III})^{1,4} \quad .$$

Bien entendu, cette loi ne rend compte d'aucun mécanisme, mais permet seulement de calculer la vitesse d'oxydation

TABLEAU VII

Oxydation du ferrocène par Fe^{III} en milieu nitrique 10^{-2} N.

t = 20 °C
λ = 610 nm
l = 2 cm

% MeOH	(Fc) 10^{-4} M	(Fe^{III}) 10^{-4} M	log(Fe^{III})	β s^{-1}	log β	observations
74,6	5	100	-2	53,6	1,67	β_{moy} = 47
	10	100	-2	44,5		
	20	100	-2	40		
	4	100	-2	46,6		
	3	100	-2	46		
	5	100	-2	50		
	5	80	-2,1	36	1,55	ordre 1,4 par rapport à Fe^{III}.
	5	50	-2,3	18,5	1,27	
	5	30	-2,52	9,4	0,97	
	5	20	-2,7	5,2	0,71	

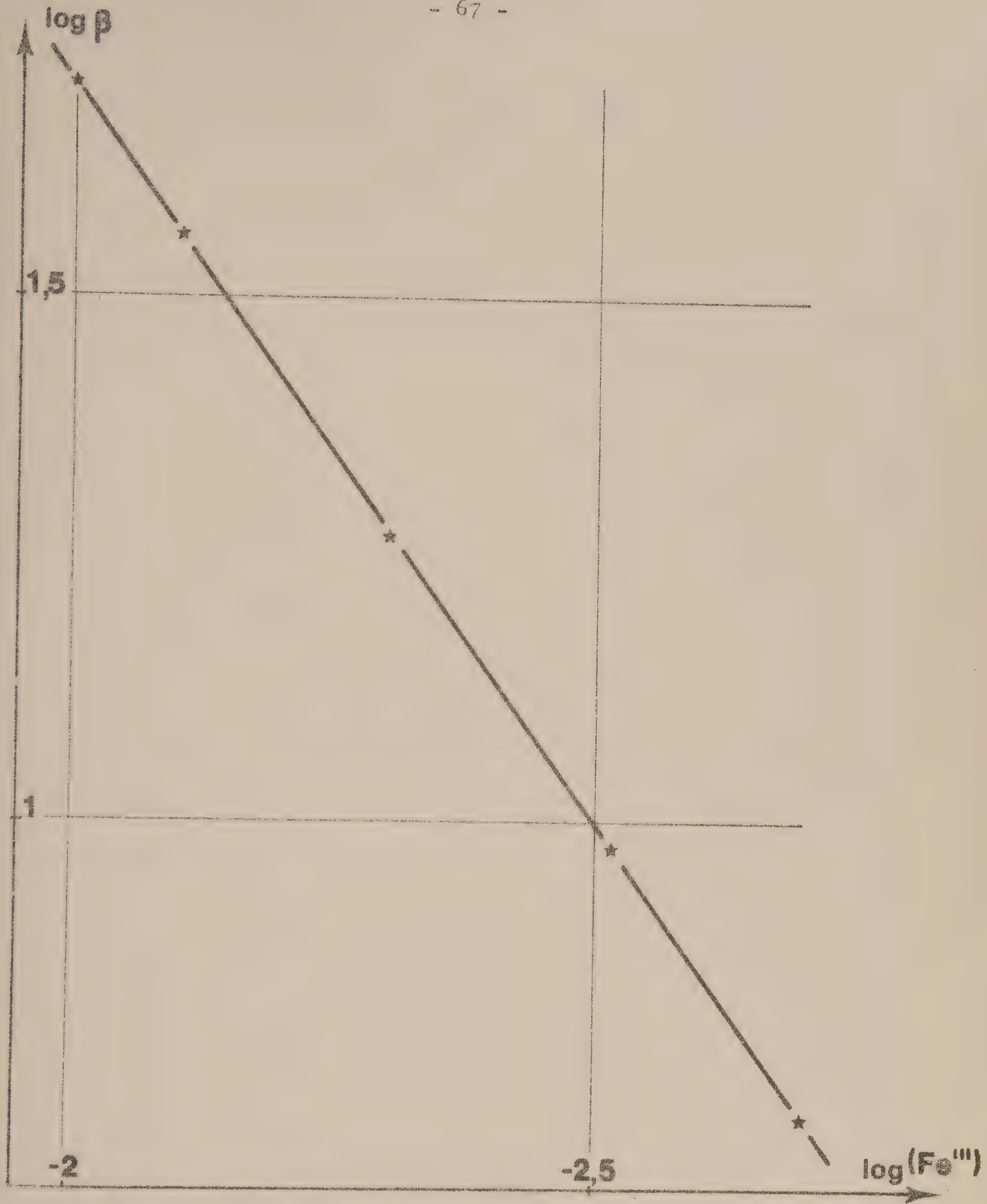


Fig. 13. Oxydation par le fer^{III} en milieu eau-MeOH à 74,6% de MeOH.

Variation de la constante de vitesse apparente β avec la concentration en Fe^{III}.

pour des concentrations de réactifs données:

$$\text{à } (H^+) = 10^{-2} \text{ N , } k \simeq 30\,000 \text{ l}^{1,4}\text{mol}^{-1,4}\text{s}^{-1} .$$

2) Mélange eau-méthanol à 87,7% d'alcool.

a) Etude des courbes cinétiques.

Si la vitesse d'une réaction, sur un domaine de concentrations des réactifs, suit une loi empirique du type:

$$v = k\ (A)^m\ (B)^p ,$$

les ordres partiels expérimentaux, par rapport aux constituants A et B, sont respectivement m et p. Si l'un des réactifs (par exemple A) est en excès, l'équation différentielle se simplifie:

$$\frac{dx}{dt} = k\ a^m\ (b-x)^p .$$

L'intégration de cette équation différentielle conduit, si $p \neq 1$, à: $(b-x)^{1-p} = (p-1)\ a^m\ k\ t + t_o$.

De même, si c'est B qui est en excès, et si $m \neq 1$:

$$(a-x)^{1-m} = (m-1)\ b^p\ k\ t + t'_o .$$

Le développement linéaire de $(b-x)^{1-p}$ (ou $(a-x)^{1-m}$) en fonction de t a pour pente $(p-1)\ a^m\ k$ (ou $(m-1)\ b^p\ k$). La connaissance de m (ou p) permet alors de calculer k.

Si ni m ni p ne sont connus, en peut, à condition d'opérer successivement en excès de chaque constituant, calculer ces valeurs par approximations successives.

b) Résultats.

- La solubilité suffisante du ferrocène et du fer^{III}, dans ce milieu, nous a permis d'opérer successivement en excès de chaque réactif (tableau VIII).

TABLEAU VIII

Oxydation du ferrocène par Fe^{III} en milieu nitrique 10^{-2} M.

t = 20 °C
λ = 610 mμ
l = 2 cm

% MeOH	numéro	(Fc) 10^{-4} M	(Fe^{III}) 10^{-3} M	β s^{-1}	log β	log k	observations
	15	1,5	50	7,6	0,88	4,21	ordre 1,23 par rapport à Fc conduit à 1,17 / Fe^{III}.
	16	1,5	40	5,9	0,77	4,29	
	17	1,5	20	2	0,30	4,10	
	18	1,5	10	1,2	0,08	4,23	
87,7	19	1,5	5	0,5	-0,30	4,20	
	20	45	3	2,7	0,43	4,06	ordre 1,17 par rapport à Fe^{III} conduit à 1,23 / Fc.
	21	30	3	1,7	0,23	4,07	
	22	20	3	1,0	0	4,06	
	23	6	3	0,32	-0,50	4,06	

$$\log k_{moy} = 4,1$$

$$k_{moy} \approx 12\ 500\ l^{1,4} mol^{-1,4} s^{-1}$$

- Ne connaissant ni m ni p, nous avons supposé m = 1 pour développer les courbes obtenues en opérant en excès de Fe^{III}. $\log (d_\infty - d)$ est une fonction linéaire de t (fig. 14). La pente de $\log \beta$ avec $\log (Fe^{III})$ vaut 1,17 (fig. 15).
- Nous avons alors développé les courbes obtenues en opérant en excès de ferrocène, en supposant p = 1,17. Les développements de $(d_\infty - d)^{-0,17}$ sont des fonctions linéaires de t pour toutes les valeurs de (Fc) (fig. 16). $\log \beta$ est une fonction linéaire de log (Fc) de pente 1,23 (fig. 17).
- Nous avons donc redéveloppé les courbes initiales en supposant pour Fc un ordre partiel expérimental égal à 1,23. $(d_\infty - d)^{-0,23}$ est une fonction linéaire de t, quelle que soit la concentration initiale de fer^{III} (fig. 18). La pente de $\log \beta$ en fonction de $\log (Fe^{III})$ vaut 1,17 (fig. 19).

c) Conclusion.

Dans les domaines de concentrations utilisés, la vitesse de la réaction d'oxydation vérifie la loi empirique:

$$\frac{d(Fc_2^+)}{dt} = k \ (Fc)^{1,23} \ (Fe^{III})^{1,17} .$$

Ici encore, l'expression de la vitesse ne rend compte d'aucun mécanisme et permet seulement de calculer empiriquement la vitesse d'oxydation, connaissant les concentrations des réactifs.

à $(H^+) = 10^{-2}$ N , $k \simeq 12\,000\ l^{1,4} mol.^{-1,4} s^{-1}$.

Remarque: Il se trouve que les deux constantes calculées empiriquement (MeOH 74,6% et 87,7%) ont la même dimension, et sont donc comparables. Il apparait

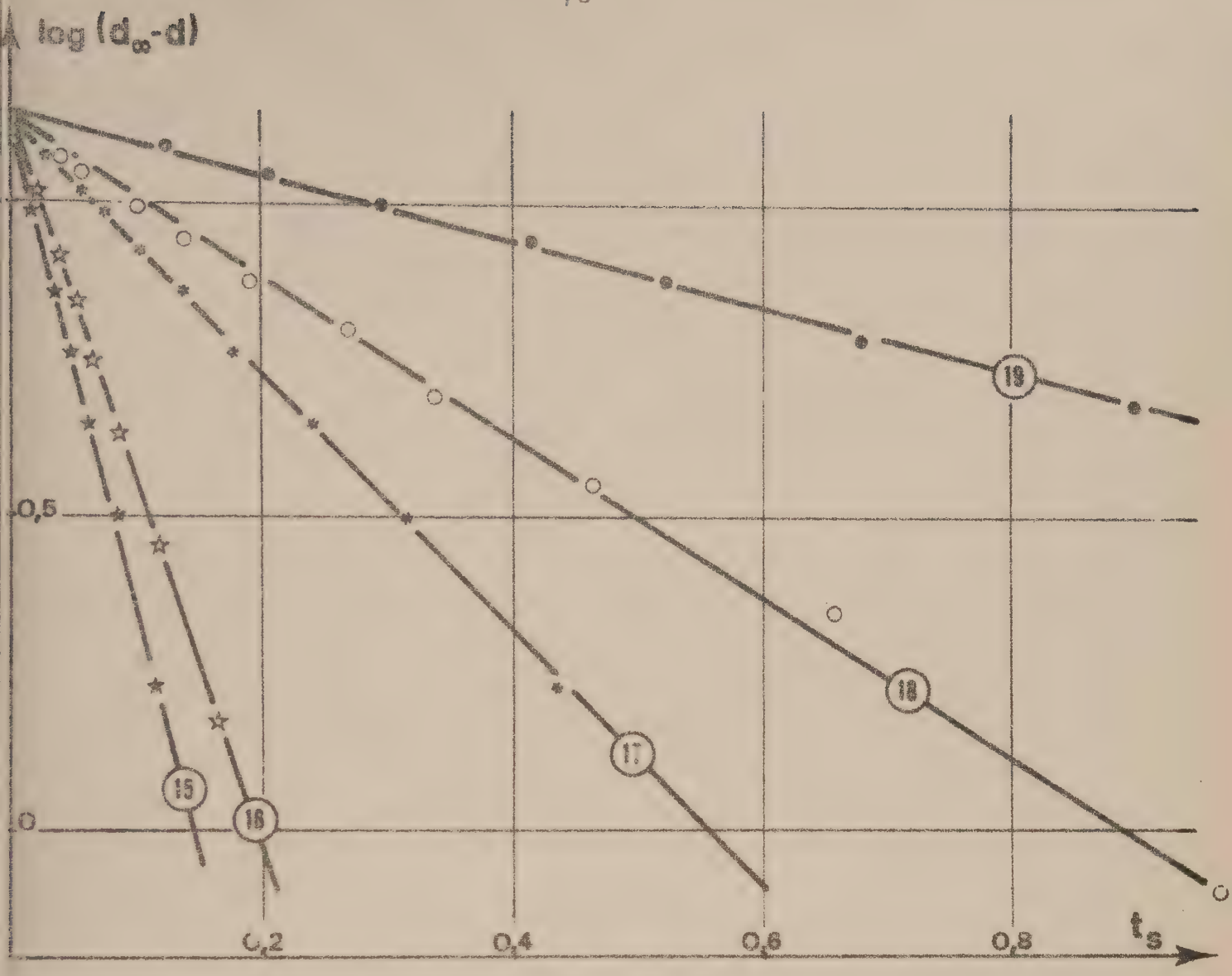


Fig. 14. Oxydation par un excès de fer^{III}, en milieu eau-MeOH à 87,7%. Développement à l'ordre 1 par rapport au ferrocène.

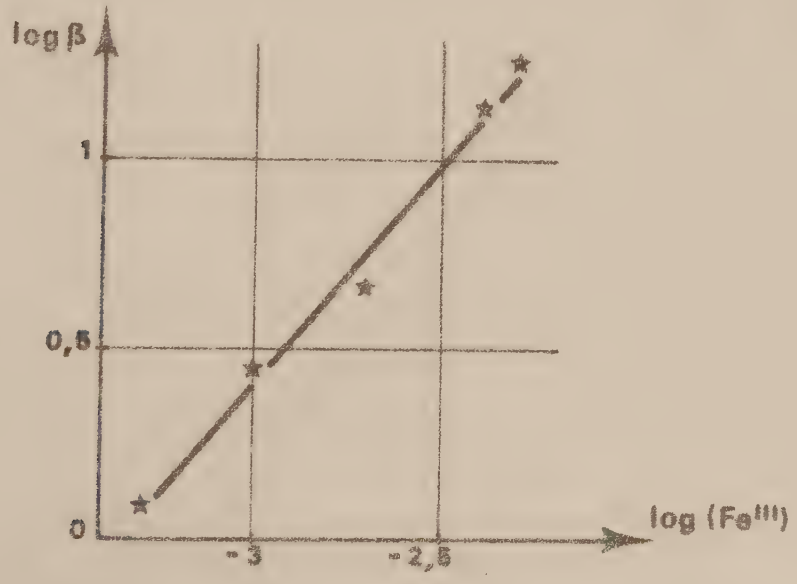


Fig. 15. Détermination de l'ordre expérimental par rapport au fer^{III}: p = 1,17.

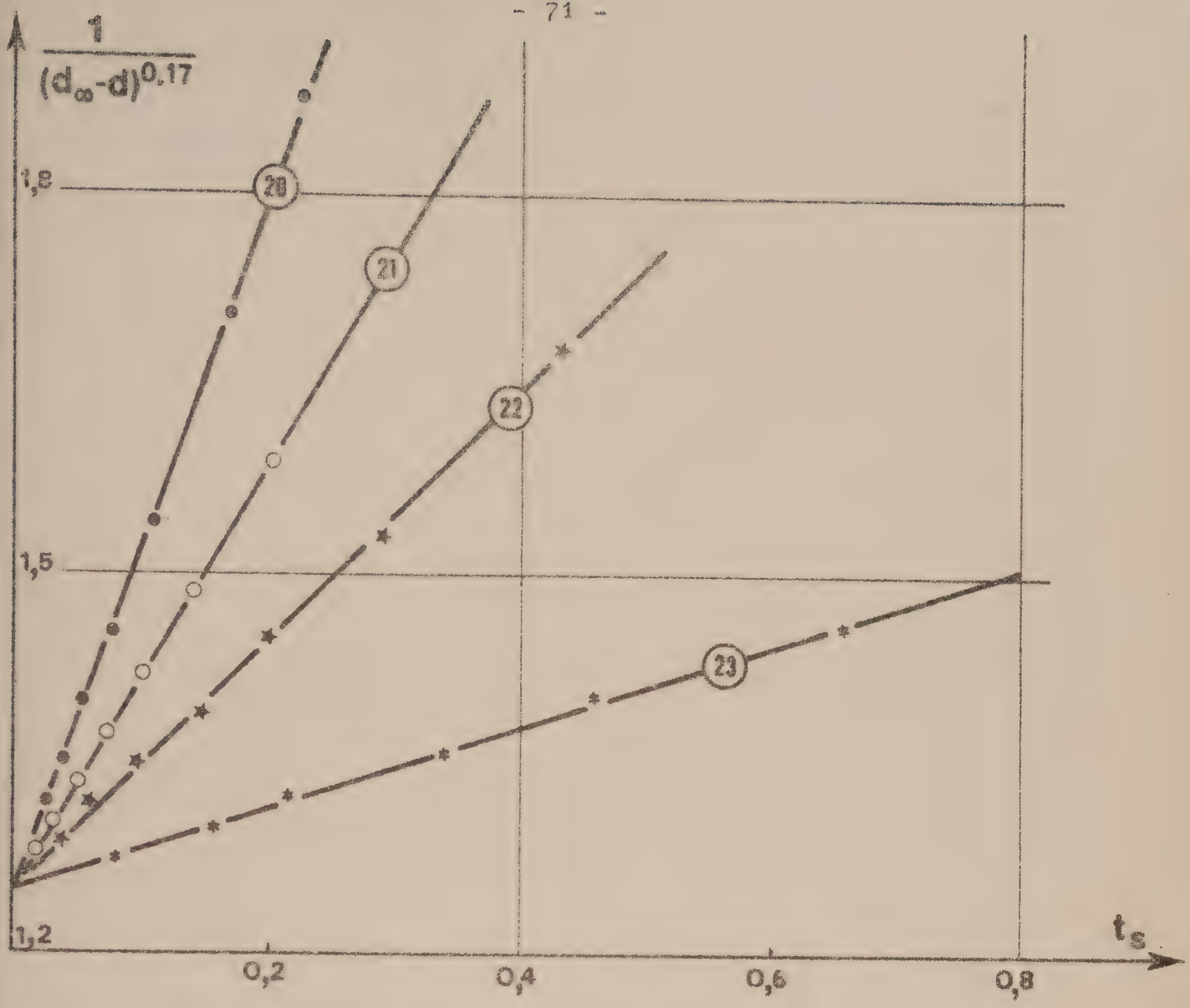


Fig. 16. Oxydation d'un excès de ferrocène par le fer^{III}.
Développement à l'ordre 1,17 par rapport au fer^{III}.

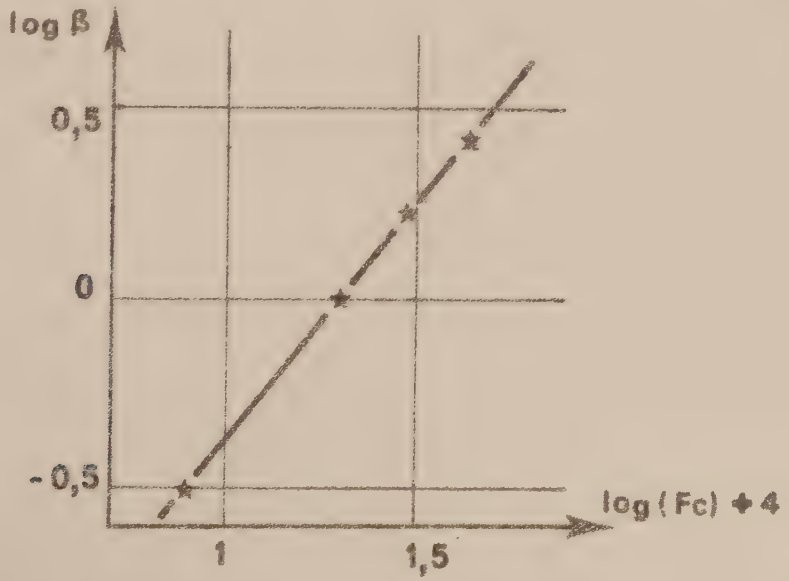


Fig. 17. Détermination de l'ordre expérimental par rapport au ferrocène:

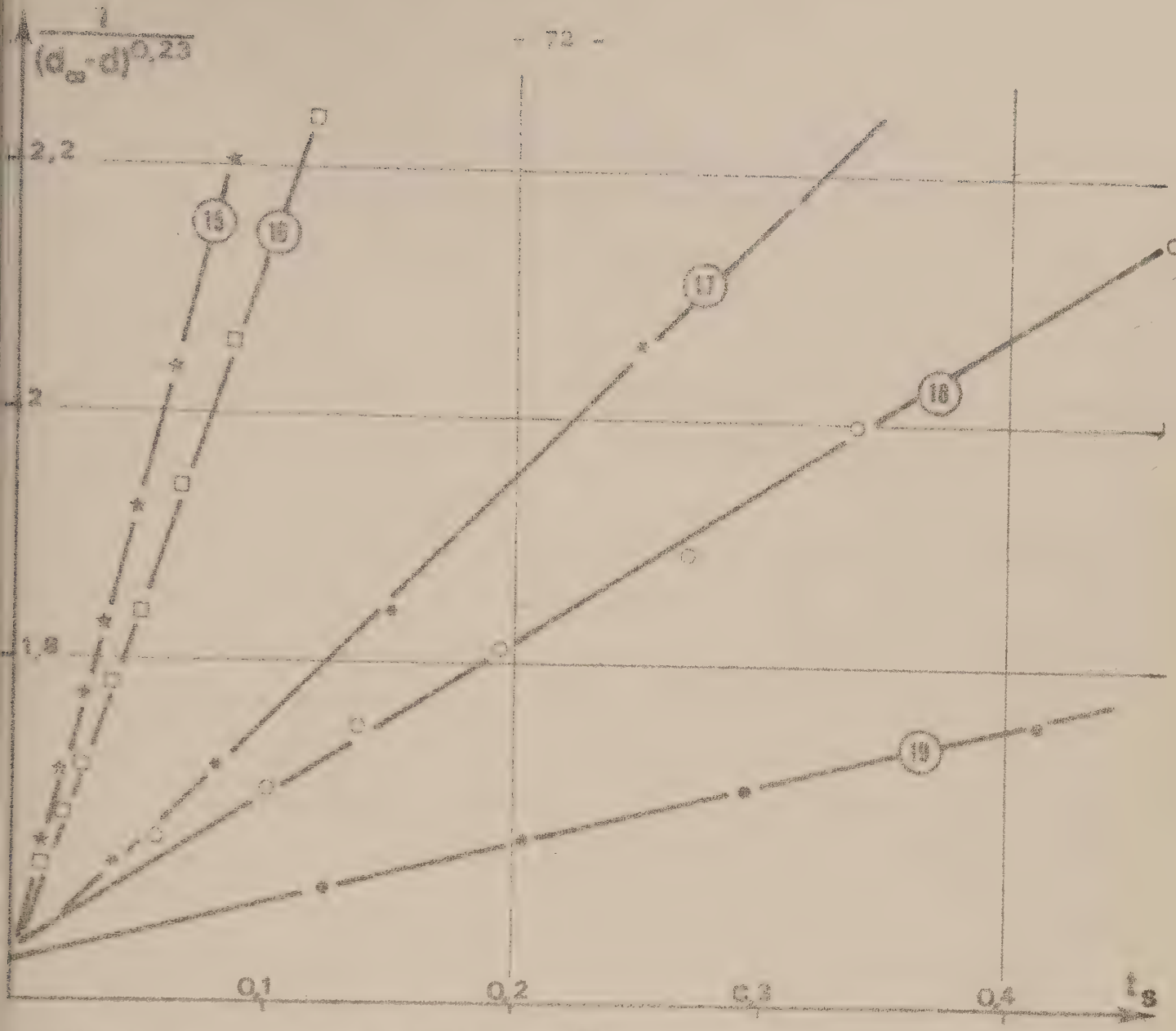
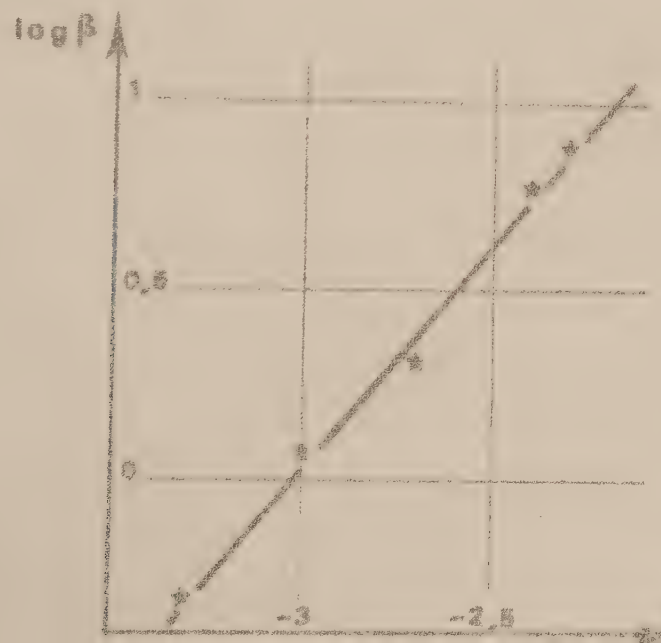


Fig. 18. Oxydation par un excès de $fer^{(II)}$. Développement à l'ordre 1,73 par rapport au ferrocène.

Fig. 19. Détermination de l'ordre expérimental par rapport au $fer^{(II)}$; p = 1,17.



que, pour des concentrations identiques des réactifs, l'oxydation est plus lente quand la teneur en méthanol est plus élevée.

C. Conclusion.

En définitive, l'étude de l'oxydation du ferrocène par le fer^{III}, en milieu nitrique, a fait apparaître plusieurs résultats intéressants.

Tout d'abord, la loi de vitesse de la réaction se complique quand on passe des milieux riches en eau aux milieux riches en méthanol, ce qui est un indice de l'intervention de l'équilibre de dismutation quand la teneur en solvant organique devient élevée.

De plus, la comparaison des valeurs des constantes de vitesses dans les milieux riches en eau, ou riches en méthanol, montre, dans les deux cas, que l'addition de méthanol ralentit la réaction d'oxydation. Ce résultat était attendu dans la mesure où le méthanol solubilise, donc stabilise, le ferrocène et rend, par conséquent, son oxydation plus difficile.

CONCLUSION

L'étude cinétique de l'oxydation chimique du ferrocène a été abordée par divers auteurs qui ont opéré dans des milieux fortement aqueux avec un nombre limité d'oxydants. Ils ont interprété leurs résultats en supposant que la forme oxydée bleue qu'ils suivaient avait pour formule Fc^+.

L'étude de l'oxydation par l'eau oxygénée a fait apparaître une réaction autocatalytique, dont le mécanisme ne peut pas être expliqué par l'existence d'une seule forme oxydée du ferrocène. De même, plusieurs observations analytiques sont incompatibles avec cette proposition.

Nous avons supposé qu'il existe deux stades d'oxydation du ferrocène Fc^+ et Fc_2^+ et que ces espèces interviennent avec Fc dans un équilibre de dismutation:

$$Fc + Fc^+ \rightleftharpoons Fc_2^+ .$$

Ceci nous a tout d'abord permis d'expliquer les anomalies de comportement du ferrocène d'un point de vue analytique. Enfin, et surtout, ceci nous a permis de justifier tous les types de cinétiques observés, tant lors de l'oxydation par la quinone et le fer^{III}, que par l'eau oxygénée. La vérification des lois cinétiques, dans tous les cas où le calcul théorique a pu être développé complètement, est déjà une preuve de la validité de nos hypothèses.

Nous allons voir, dans la prochaine partie, qu'il existe des preuves directes des hypothèses que nous avons formulées, qui sont mise en évidence par une étude polarographique.

TROISIEME PARTIE

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DES FORMES OXYDEES DU FERROCENE

I. INTRODUCTION.

Nous venons de voir, dans la partie précédente de ce travail, qu'il est possible d'interpréter l'allure des courbes cinétiques observées par l'existence simultanée de deux formes oxydées du ferrocène, Fc^+ et Fc_2^+, en équilibre selon

$$Fc + Fc^+ \rightleftharpoons Fc_2^+ .$$

Nous allons montrer, ici, qu'une étude polarographique permet d'apporter des preuves directes, d'une part de l'existence de plusieurs formes oxydées en équilibre, et d'autre part de la possibilité de complexer l'espèce Fc^+.

II. ETUDES POLAROGRAPHIQUES DU FERROCENE.

Les références bibliographiques ayant trait au ferrocène sont très nombreuses, et, du point de vue polarographique, se répartissent essentiellement en deux catégories.

1) Tout d'abord, plusieurs études ont été effectuées dans le cadre de l'hypothèse de Strehlow, dans lesquelles les auteurs utilisent le couple ferrocène - "ferricinium" sans vraiment l'étudier[41,48,58-64].

2) Ensuite, un nombre important de travaux ont porté sur le comportement du ferrocène à l'électrode.

a) Dans leur majorité, les auteurs ont observé que l'oxydation du ferrocène est réversible, et que la vague est monoélectronique. Plusieurs milieux ont été utilisés dans ces études: essentiellement des solvants purs (acétonitrile, Diméthoxyéthane, THF, DMF) et plus rarement des solvants mixtes (eau - acide acétique, eau - éthanol).

Dans l'acétonitrile, plusieurs études ont été publiées.

Que ce soit par polarographie classique (Gubin et coll.[65], Samec et Nemec[66]), par chronopotentiométrie (Kuwana et coll.[67]) ou en présence de cations métalliques (Guertler et Hennig[68]), l'oxydation du ferrocène est réversible et ne s'accompagne pas de complexation.

Dans le diméthoxyéthane ou le THF (Demange - Guérin et Caillet[69]) et dans le DMF (Headridge et coll.[70]), de même qu' en milieux eau - acide acétique (Mason et Rosenblum[71]) et eau - éthanol (Tirouflet et coll.[72]), la vague d'oxydation observée par polarographie ou par oscillopolarographie est encore réversible.

b) Néanmoins, quelques auteurs ont signalé des difficultés. Outre les problèmes posés par la complexation du ferricinium (qui seront évoqués plus loin), plusieurs anomolies ont été relevées.

Kolthoff et Thomas[73], d'une part, et Zhdanov et Esimzhanova[74], d'autre part, lors de l'oxydation de Fc à l'électrode de mercure, en solution aqueuse, ont fait apparaître une prévague due à une interaction Hg - Fc. Cette prévague disparait quant le milieu s'enrichit en éthanol, mais, en revanche, le courant limite et le potentiel de demi vague varient avec la composition de la solution.

Enfin, Page et Wilkinson[75] et, plus tard, Gubin et coll.[65], ont observé, lors du polarogramme de la forme oxydée bleue, en milieu neutre, une vague anodique-cathodique, alors qu'ils auraient du voir apparaître une vague purement cathodique. Ils ont attribué cette anomalie à une décomposition partielle du ferricinium.

Nous allons voir que la nature du milieu, en agissant sur l'équilibre entre Fc, Fc^+ et Fc_2^+, permet d'observer plusieurs types de vagues polarographiques et, en particulier, une vague anodique cathodique lors de la réduction de Fc_2^+.

Afin d'éviter les problèmes d'absorption sur la goutte de mercure et de bénéficier d'une gamme plus étendue vers les potentiels oxydants, nous avons utilisé une électrode de platine tournante dans un dispositif classique de polarographie à trois électrodes, en choisissant le couple Ag / AgCl comme référence.

III. OXYDATION DU FERROCENE.

Nous avons étudié l'oxydation de Fc dans des milieux eau-MeOH en nous assurant, tout d'abord, que le potentiel de ½ vague était indépendant du pH de la solution.

1) Nous avons utilisé divers mélanges tampons, à la force ionique 10^{-2} M; les valeurs de ps^+ (76-77) sont indiquées sur le tableau IX.

TABLEAU IX

% MeOH / tampon	8,2	16,4	43,2	74,6	87,7	Reference
oxalique / oxalate	2,18	2,22	2,40	2,9	3,6	19
succinique / succinate	4,27	4,42	4,93	5,75	6,5	19
borique / borate	10,32	10,35	10,47	10,6	10,8	19
p-cyanophénol / p-cyanophénate	-	8,40	8,70	9,10	10,1	20

2) Les valeurs des potentiels $E_{1/2}$, mesurés dans les différents milieux tamponnés, sont portées sur le tableau X.

TABLEAU X

% MeOH / tampon	0,2	16,4	43,2	74,6	87,7
oxalique	200	206	246	330	366
succinique	203	212	245	333	370
borique	200	212	257	343	360
p-cyanophénol	203	214	255	338	370
$E_{1/2}$ moy./ Ag. AgCl (mV)	202±2	211±5	251±6	336±6	366±6

Ces résultats montrent que le ferrocène a bien un potentiel de demi-vague indépendant du pH et de la nature du sel de fond. A partir des valeurs précédentes, nous avons tracé, sur la figure 20, le diagramme de l'évolution de $E_{1/2}$, en fonction du pourcentage de méthanol. Une étude équivalente a été faite par Fric[78], en milieux eau-DMSO, et a conduit à des résultats tout à fait comparables (fig. 21).

3) En définitive, l'oxydation du ferrocène à l'électrode, que ce soit en milieux eau méthanol, ou eau-DMSO, conduit à un résultat identique à celui obtenu par divers auteurs dans d'autres milieux: la vague anodique observée est réversible et monoélectronique.

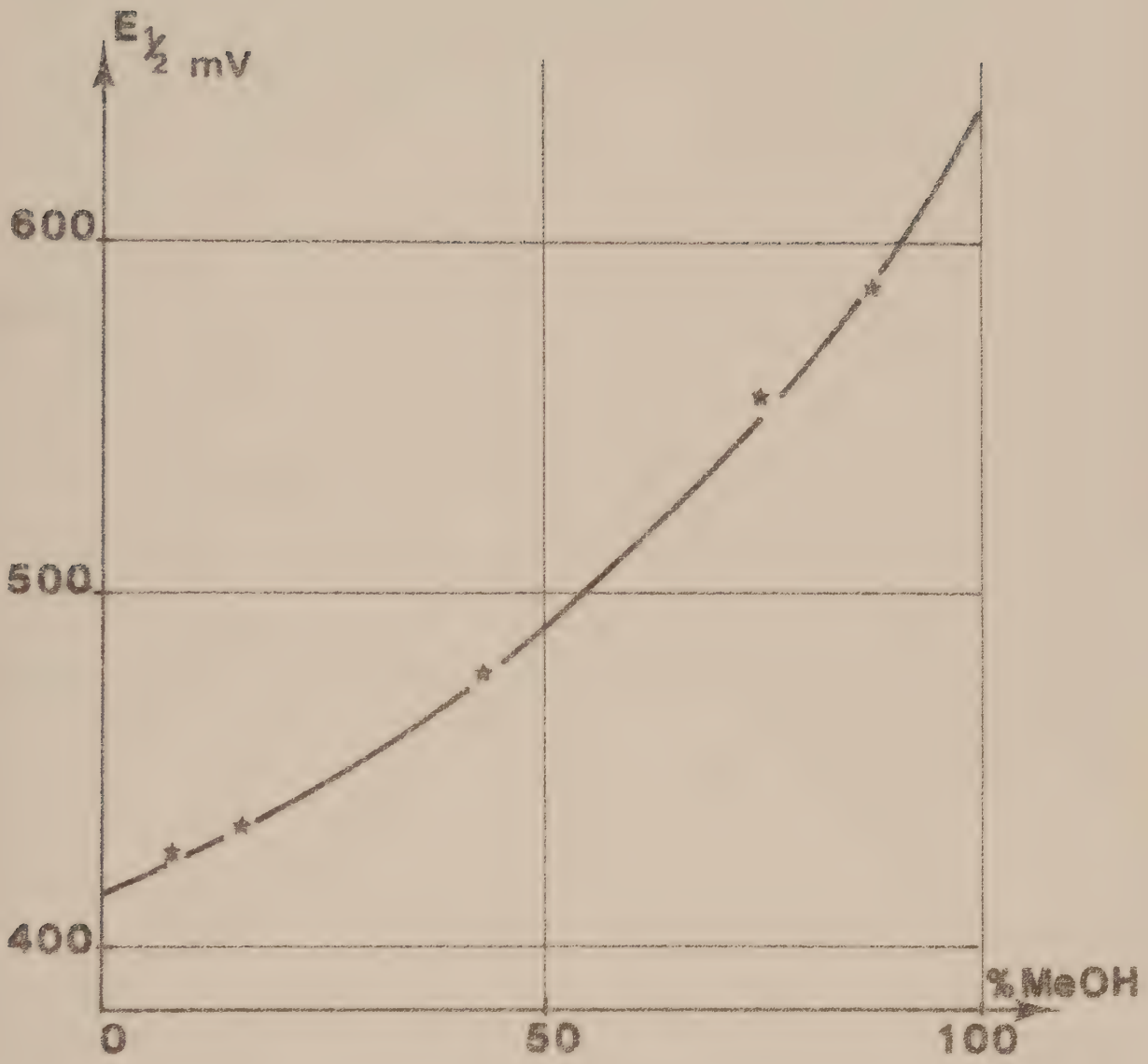


Fig. 20. Variation du potentiel de demi-vague par rapport à H_2 / 2 H^+ = 0 du couple 2 Fc / Fc_2^+ avec le pourcentage en MeOH.

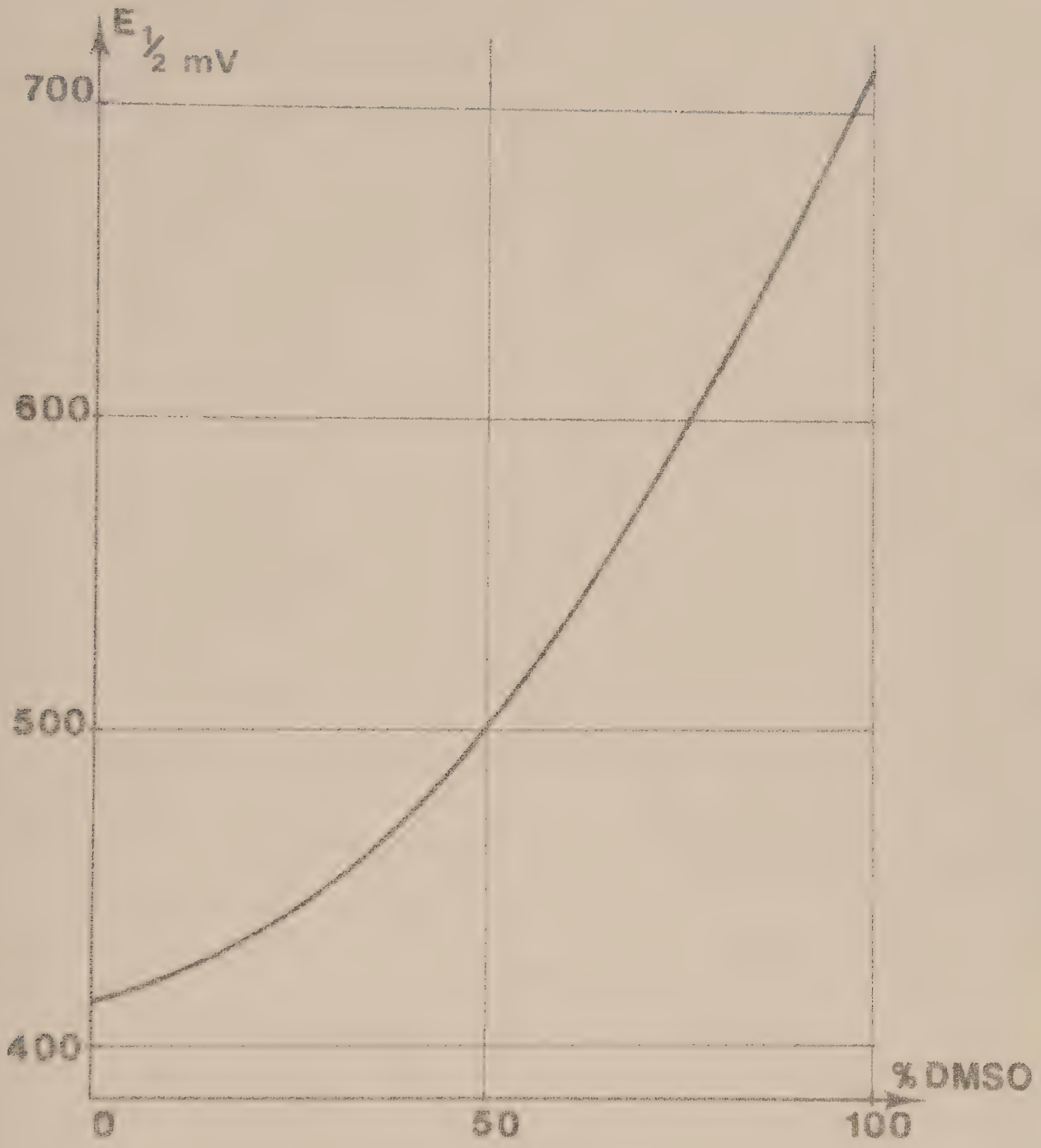


Fig. 21. Variation du potentiel de demi-vague par rapport à H_2 / 2 H^+ = 0 du couple 2 Fc / Fc_2^+ avec le pourcentage en DMSO.

IV. REDUCTION DES FORMES OXYDEES DU FERROCENE.

Nous allons voir que, contrairement à ce qui se passe lors de l'oxydation du ferrocène, la réduction des diverses formes oxydées conduit à plusieurs types de vagues polarographiques. Nous étudierons donc, successivement, les résultats obtenus à partir des sels de Fc^+, de Fc_2^+ et enfin des mélanges Fc + Fc^+ .

1) Réduction des sels de Fc^+ .

Le mode de préparation de ces sels sera indiqué dans un chapitre ultérieur. Il s'agit de sels jaunes en solution que nous étudions en milieu eau DMSO, à forte ou faible teneur en solvant organique.

a) Milieu riche en DMSO (fig. 22A).

Nous observons, dans ce cas, une vague cathodique (notée I) située à un potentiel différent de celui de la vague anodique de Fc (notée II, en tirets). A 91 et 95,5% de DMSO, les potentiels $E_{1/2}$, relatifs aux vagues anodique et cathodique, sont portés sur le tableau XI.

TABLEAU XI

% DMSO	$E_{1/2}$ Fc (mV)	$E_{1/2}$ Fc^+ (mV)
95,5	425	200 ± 10
91	410	245 ± 10

b) Milieu pauvre en DMSO.

A 21,3% de DMSO, nous n'observons plus la vague cathodique de Fc^+ qui est certainement passée au dela des limites imposées par nos conditions opératoires.

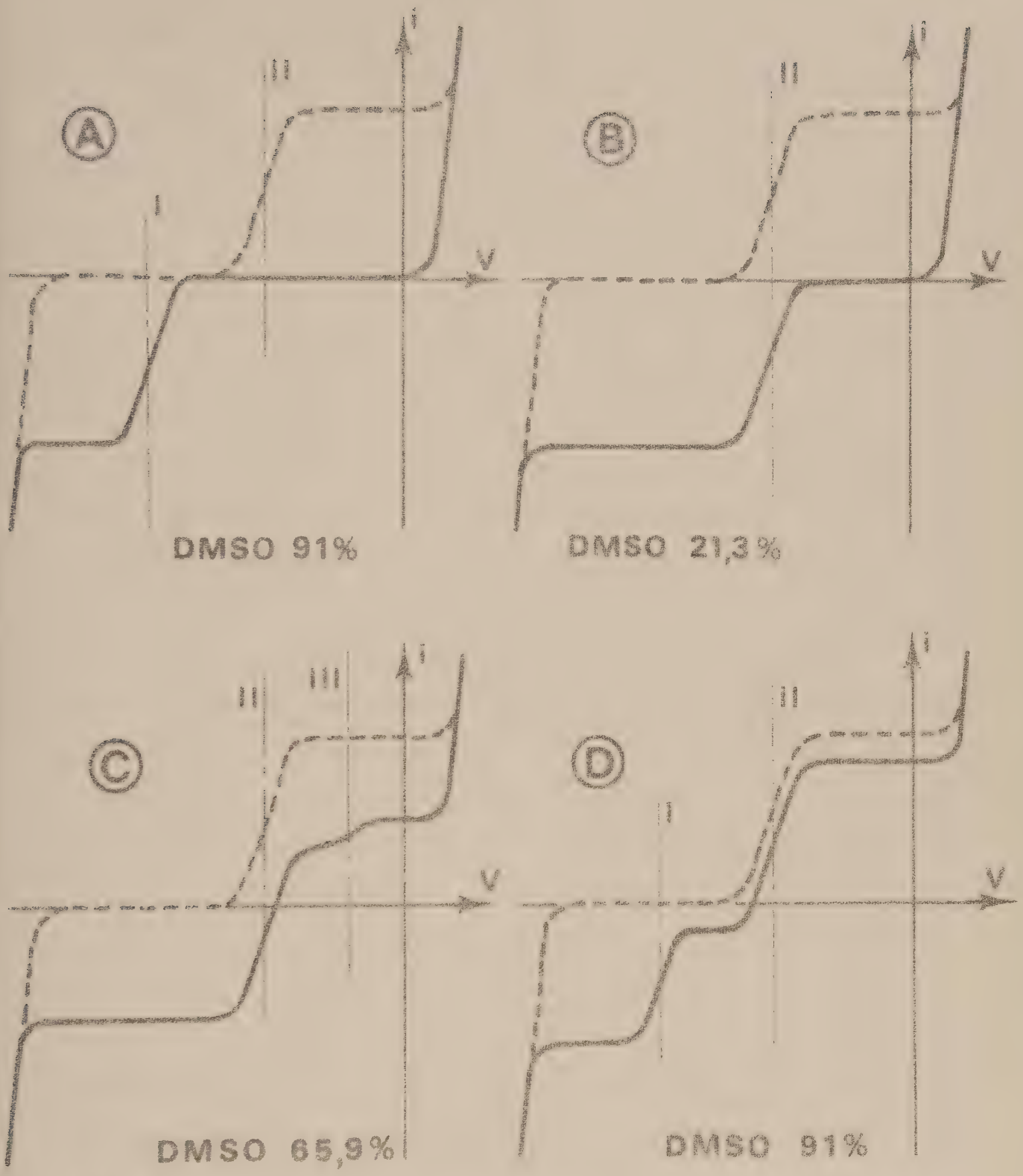


Fig. 22. Allure des courbes intensité-potentiel du ferrocéne et de ses formes oxydées dans les mélanges eau-DMSO.

---- Courbe obtenue lors de l'oxydation du ferrocéne

A. Réduction du ferricinium Fc^+.

B, C, D : Réduction d'une solution d'hémiferricinium Fc_2^+ ou d'un mélange de Fc et Fc^+ dans divers milieux eau-DMSO.

c) Conclusion.

Dans certaines conditions opératoires, la vague cathodique de réduction de Fc^+ apparait, à un potentiel différent de celui de la vague d'oxydation du ferrocène. Par conséquent, l'une au moins de ces vagues correspond à un processus différent de $Fc \rightleftharpoons Fc^+ + e^-$.

L'étude des sels de Fc_2^+ va nous permettre d'attribuer une signification à chacune de ces deux vagues.

2) Réduction des sels de Fc_2^+ .

A partir d'une solution aqueuse bleue d'un sel de Fc_2^+, en milieu acide, il est possible de suivre, par polarographie, l'évolution de l'équilibre de dismutation, avec la teneur en DMSO.

a) A faible teneur en DMSO (21,3% DMSO), nous observons (fig. 22B) une vague cathodique (notée II), qui montre que l'équilibre de dismutation est totalement déplacé vers la formation de Fc_2^+ . Cette vague est située au même potentiel que la vague anodique observée lors de l'oxydation de Fc et correspond, par conséquent, à la réaction:

$$Fc_2^+ + e^- \longrightarrow 2\ Fc\ .$$

b) En milieu plus riche en DMSO (65,9%), la vague II est maintenant à la fois anodique et cathodique. Elle correspond au fait que, par déplacement (fig. 22C) d'équilibre, Fc et Fc_2^+ sont simultanément présents en solution. Il apparait une autre vague, notée III, à des potentiels plus positifs. Elle correspond à l'oxydation de Fc_2^+ en 2 Fc^+ .

c) En milieu riche en DMSO (91 et 95,5%), les trois espèces sont toujours présentes simultanément, par suite de la

dismutation de Fc_2^+, mais la vague II, essentiellement anodique (fig. 22D), montre que l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de Fc et Fc^+. La vague I, située au même potentiel que lors de la réduction, dans le même milieu, de Fc^+ seul, correspond donc au processus $Fc^+ + e^- \rightleftharpoons Fc$.

3) Mélanges de Fc et des sels de Fc^+ .

Nous avons vérifié que, en partant de Fc et Fc^+ en quantités égales, nous obtenions, dans les mêmes milieux, des polarogrammes identiques à ceux obtenus en partant d'une solution de Fc_2^+ .

4) Conclusion.

En milieux eau-DMSO, l'étude des diverses formes oxydées a fait apparaître trois vagues qui peuvent être attribuées aux processus suivants:

$$\text{Vague I} : Fc^+ + e^- \rightleftharpoons Fc$$
$$\text{Vague II} : Fc_2^+ + e^- \rightleftharpoons 2\,Fc$$
$$\text{Vague III} : 2\,Fc^+ + e^- \rightleftharpoons Fc_2^+ .$$

De plus, l'identité des polarogrammes obtenus, en partant de Fc_2^+ ou de Fc et Fc^+, est une preuve directe de la dismutation de Fc_2^+ selon: $Fc_2^+ \rightleftharpoons Fc + Fc^+$.

V. ETUDE PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE.

1) La vague II, correspondant à la réaction globale

$$2\,Fc \rightleftharpoons Fc_2^+ + e^- ,$$

se produit, nécessairement, par l'intermédiaire d'un mécanisme du type:

$$Fc \rightleftharpoons Fc^+ + e^-$$
$$Fc + Fc^+ \rightleftharpoons Fc_2^+ .$$

La première étape correspond à un processus électrochimique, alors que la seconde est purement chimique. Par conséquent, si les conditions expérimentales le permettent, il doit être possible de mettre en évidence, par voltamétrie cyclique, l'existence de l'étape chimique.

2) Résultats.

a) En partant d'une solution bleue, en milieu eau-méthanol à 43,2% de solvant organique, le diagramme obtenu (fig 23A) est celui d'un système réversible, quelle que soit la vitesse de balayage jusqu'à 0,1 volt/s, limite d'utilisation de l'appareil.

b) En revanche, en partant d'une solution de ferrocène, l'oxydation fait apparaître une vague anodique unique, mais la réduction immédiate du système conduit à deux vagues (fig. 23B), dont l'une est bien le phénomène inverse de l'oxydation précédente ($E_{1/2}$ = 480 mV, $\Delta E \simeq 60$ mV) et l'autre est située à des potentiels plus réducteurs ($E_{1/2} \simeq 200$ mV). Cette seconde vague doit donc être attribuée à l'espèce Fc^+ qui n'a pas encore eu le temps de réagir sur Fc pour donner Fc_2^+.

3) Conclusion.

Ces résultats, bien que partiels, apportent une preuve supplémentaire directe de l'existence de deux formes oxydées en solution. Une vitesse de balayage plus grande et des solvants appropriés devraient permettre de préciser les caracteristiques de l'étape chimique.

Fig. 21. Oscillopolarogrammes de Fc et Fc^{+}_{y}.
A. Fc dans 41,2 % MeOH
(Electrode de platine
balayage v = 0,1 V/s.)
B : Fc^{+}_{y} dans l'eau
courbe inférieure : oxydation
(Electrode de platine.
50 indépendant de v).

VI. COMPLEXATION DE Fc^+ .

1) Comme nous le verrons dans la prochaine partie, des phénomènes de complexation ont été observés, sous l'action de divers anions, dans plusieurs milieux. Le problème se pose de savoir laquelle des deux formes Fc^+ ou Fc_2^+ est complexable.

Nous avons vu que Fc_2^+ est déjà une espèce complexe et, par conséquent, il est peu probable qu'elle soit plus sensible que Fc^+ à l'action d'agents complexants. Par ailleurs, nous avons observé que, sous l'action d'ions fluorures, les solutions bleues de Fc_2^+ précipitent et que ce précipité contient du ferrocène. Ceci est incompatible avec la complexation de Fc_2^+, car le déplacement de l'équilibre de dismutation entrainerait une diminution de la concentration de Fc (au lieu de le faire précipiter).

Nous allons montrer, ici, que par une étude polarographique, la complexation de Fc^+ peut être mise en évidence directement.

2) Complexation des sels de Fc^+ .

Nous opérons en milieu riche en DMSO où, par polarographie, nous avons observé la vague cathodique de réduction de Fc^+ (fig. 22A): vague I.

Si nous rajoutons, à un sel de Fc^+, du fluorure de sodium, nous voyons apparaître une deuxième vague correspondant à la réduction de FcF: pour des quantités croissantes de F^-, la hauteur de la vague I diminue pendant que la vague (a) recule jusqu'à disparaître derrière le mur du solvant (fig. 24).

3) Complexation à partir des sels de Fc_2^+ .

En milieu eau-méthanol, contenant 43,2% d'alcool, nous

Fig. 24. Complexation de Fc^+ par F^-, à 91 % de DMSO.

----- Courbe obtenue lors de l'oxydation du ferrocène.

_____ Courbe obtenue lors de la réduction de Fc^+.

(a) ..... Courbes obtenues avec des concentrations variables en fluorure de sodium.

avons étudié la complexation à partir d'une solution bleue, sous l'action de F^- et SCN^-.

a) Action de F^-.

Le polarogramme de $2Fc_2^+ SO_4^=$ présente une vague cathodique. En rajoutant une quantité suffisante de NaF, cette vague passe totalement du coté anodique (fig. 25). Le polarogramme observé est cette fois celui du ferrocène apparu grâce à la complexation totale de Fc^+ .

b) Action de SCN^-.

Dans le même milieu, nous obtenons, qualitativement, le même résultat, mais, SCN^- étant moins bon complexant, la vague ne devient pas totalement anodique.

c) Interprétation des observations de Page et Wilkinson et de Gubin.

En solution aqueuse, la vague de Fc_2^+ en milieu acide est totalement cathodique. En revanche, en milieu neutre, la complexation de Fc^+ par OH^- fait apparaître du ferrocène, et la vague observée devient à la fois anodique et cathodique.

4) Conclusion.

Nous avons montré directement la complexation de l'espèce Fc^+ par F^-. De plus, en utilisant des solutions de Fc_2^+, la complexation de Fc^+ est vérifiée par toutes ses conséquences.

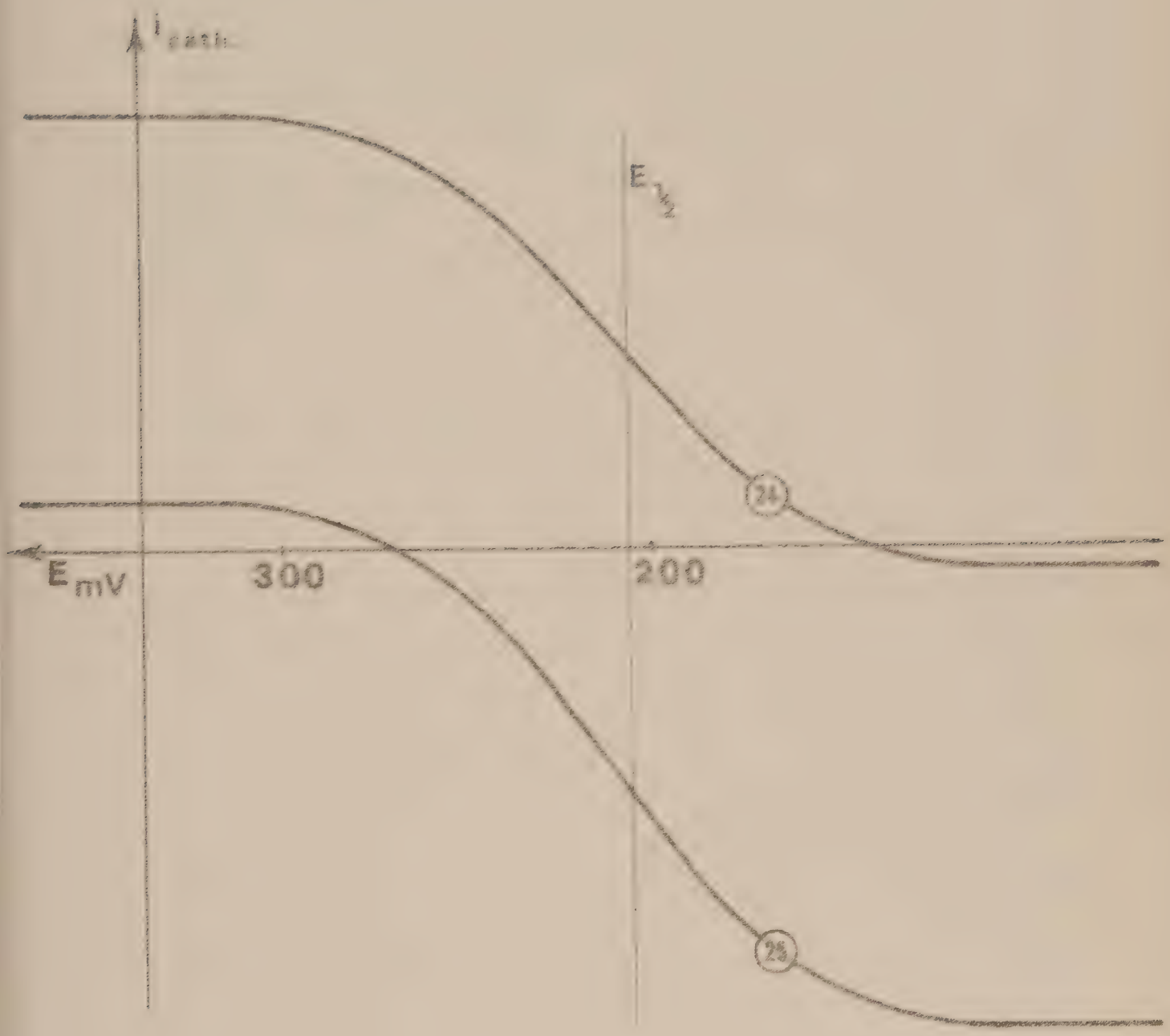


Fig. 25. Complexation par F^-.

courbe 24 : sulfate d'hémiferricinium dans l'eau.

courbe 25 : sulfate d'hémiferricinium en présence de fluorure de sodium. La courbe est celle de l'oxydation du ferrocène.

VII. CONCLUSION.

Dans cette étude par polarographie, nous avons cherché a apporter de nouvelles preuves, directes, qui puissent confirmer celles obtenues lors de l'étude cinétique.

Par le choix du milieu, nous avons réussi à montrer que l'espèce Fc^+ ne se réduit pas au même potentiel que celui où s'oxyde le ferrocène. A l'aide de divers solvants mixtes eau-DMSO, nous avons pu attribuer une signification aux trois vagues observées:

I $\quad Fc^+ + e^- \rightleftharpoons Fc$

II $\quad Fc_2^+ + e^- \rightleftharpoons 2\ Fc$

III $\quad 2\ Fc^+ + e^- \rightleftharpoons Fc_2^+$

Grâce à l'utilisation d'une méthode de voltamétrie cyclique, nous avons montré le caractère complexe de la vague II, en mettant en évidence une étape cinétique.

Enfin, toujours par polarographie, nous avons montré que l'espèce complexable était Fc^+ et non Fc_2^+ .

Un certain nombre de conséquences annexes sont apparues au cours de cette étude dont la plus intéressante est, certainement, l'influence considérable exercée par le milieu sur l'équilibre de dismutation.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DU SYSTEME PREPARATION DES PRODUITS.

CHAPITRE I

MISE AU POINT SUR LES ETUDES DE COMPLEXATION DU FERRICINIUM.

I. INTRODUCTION.

Dans les deux premières parties de ce mémoire, nous avons prouvé, par des mesures directes et indirectes, l'existence de deux formes oxydées dont l'une, Fc^+, est complexable. Cette complexation a été mise en évidence dans des milieux variés et sous l'action de plusieurs agents complexants anioniques.

Par ailleurs, quelques études de complexation du ferricinium ont été publiées. Il faut remarquer que les auteurs de ces publications ignoraient l'existence de deux formes oxydées et ont interprété leurs résultats par une complexation de la forme bleue à laquelle ils ont attribué la formule Fc^+.

Nous allons montrer que les résultats qui ont été obtenus par ces auteurs s'interpretent par la complexation de l'espèce Fc^+ (jaune), associée à l'équilibre de dismutation.

II. ETUDES DE COMPLEXATION DU "FERRICINIUM".

Bien que les problèmes de complexation aient, très tôt, interessé les chercheurs, un nombre peu important de travaux ont été publiés. A ce jour, trois études apparaissent dans la littérature, dues à Smith[79,80], Peterson et coll.[81,82] et Pendin et coll.[83,84]. Elles présentent, entre elles, un caractère commun important et aussi des différences que nous rappelerons brièvement.

- Tout d'abord, dans les trois études, les complexes décrits n'ont jamais été isolés mais étudiés en solution par des mesures indirectes: spectrophotométrie et potentiometrie.
- Les résultats proposés par Smith sont purement qualitatifs, alors que Peterson et Pendin traitent le problème quantitativement, sur la base de l'équilibre:

(1) Fc^+ (bleu) + C^- $\rightleftharpoons$ FcC.

1) Résultats de Smith[79,80].

Smith a effectué plusieurs études de complexation et présente seulement un point de vue qualitatif. Il décrit, en milieux eau-éthanol, des complexes imparfaits avec l'EDTA et les acides citrique et oxalique. Par ailleurs, il signale l'existence de complexes avec SCN^-, dans divers milieux hydroorganiques, et observe, par spectrophotométrie, une diminution très rapide de la bande bleue quand la teneur en solvant organique augmente.

2) Résultats de Peterson[61,62].

Dès 1957, Harju et Peterson étudient, spectrophotométriquement, la complexation par Cl^-, dans l'eau. Ils maintiennent l'acidté et la force ionique du milieu constantes en faisant varier les concentrations de HCl et $HClO_4$ de telle sorte que (HCl) + ($HClO_4$) = 3 M. Pour des concentrations croissantes de (Cl^-), ils observent une diminution de la hauteur de la bande à 620 nm et en déduisent la valeur de K_{Cl} relative à l'équilibre Fc^+ + Cl^- $\rightleftharpoons$ FcCl

K_{Cl} = 2,5 ± 0,7 .

Un peu plus tard, Peterson et Duke publient, pour le même équilibre, la valeur $K_{Cl} = 3,0$.

2) Résultats de Pendin[83,84].

Pendin et coll. étudient les équilibres de complexation par Cl^-, ClO_4^- et SCN^- par des mesures potentiométriques.

a) En milieu Cl^-, ils mesurent la variation de la fem de la pile.

(2) $$Pt \left| \underline{\quad} Fc, Fc^+ (Co) , Cl^- (x) \right| AgCl/Ag$$

avec la concentration en HCl.

Le diagramme obtenu présente deux parties bien caractérisées:

- $(HCl) < 0,1$ M (avec Co ≃ $2\ 10^{-3}$ M) : variation linéaire de la fem avec log (Cl^-).
- $(Cl^-) > 4$ M : la fem de la pile est constante.

La valeur de la fem de la pile est donnée par

$$E = E^o + \frac{RT}{F} \text{ Log } (Fc^+) (Cl^-).$$

soit, encore:

(3) $$E = E^o + \frac{RT}{F} \text{ Log } \frac{Co\ (Cl^-)}{1 + K_{Cl}(Cl^-)}$$

puisque

$$K_{Cl} = \frac{(Fc\ Cl)}{(Fc^+)\ (Cl^-)} .$$

Selon que $K_{Cl}\ (Cl^-)$ est petit ou grand devant 1, la fem dépend ou non de la concentration en Cl^-. La valeur de la fem sur le palier permet de calculer K_{Cl}.

Pendin trouve $K_{Cl} = 2,9 \pm 0,2$, valeur qui est tout à fait en accord avec celle de Peterson.

b) Pendin étudie, en outre, la complexation par ClO_4^- en mesurant la variation de la fem de la pile:

(4) Pt | Fc, Fc^+ (Co), $HClO_4$(x) HCl (3-x) | Electrode de verre,

avec la concentration en acide perchlorique.

Le diagramme obtenu présente plusieurs parties linéaires que Pendin interprète par l'existence de complexes successifs avec ClO_4^- .

Remarque:

Cette interprétation est en contradiction avec les résultats de Peterson qui étudie la formation de complexe chlorure en milieu $HClO_4$. En effet, seul le complexe le plus stable (chlorure ou perchlorate) est observable en milieu HCl - $HClO_4$.

c) Enfin Pendin calcule une constante de complexation par SCN^- à partir des variations de la fem d'une pile du même type que précédemment, en milieu contenant SCN^- et Cl^- .

$$K_{SCN} = 10 \pm 5 .$$

III. INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous étudierons, tout d'abord, les résultats qualitatifs de Smith avant d'aborder l'aspect quantitatif.

1) Travaux de Smith.

Les résultats de Smith peuvent être, aussi bien, interprétés par la complexation de Fc^+, au lieu de Fc_2^+, puisque les deux phénomènes provoquent une disparition de l'espèce bleue. Un autre résultat de ce travail semble d'un plus grand intérêt: la variation rapide de la coloration bleue

avec la teneur en solvant organique est, en effet, à rapprocher de l'observation identique faite en milieu eau DMSO, en l'absence d'agent complexant. Il semble donc que l'augmentation apparente de la complexation soit due, essentiellement, au déplacement de l'équilibre de dismutation, plutôt qu'à la variation de la constante de complexation K_c avec le solvant.

2) Interprétation quantitative des résultats de Peterson et Pendin.

Il ne nous appartient pas, ici, de mettre en doute les résultats expérimentaux de l'un ou l'autre auteur. Nous allons simplement chercher à montrer que si l'une des deux interprétations est jugée acceptable, alors les mêmes résultats peuvent être interprétés par la complexation de l'espèce Fc^+ (et non Fc_2^+).

a) Les réactions qui se produisent, dans le milieu, sont les suivantes:

(5) $Fc + Fc^+ \rightleftharpoons Fc_2^+ \qquad K_1 = \dfrac{(Fc_2^+)}{(Fc)\ (Fc^+)}$

(6) $Fc^+ + C^- \rightleftharpoons Fc\ C \qquad K_c = \dfrac{(Fc\ C)}{(Fc^+)\ (C^-)}$

nous en déduisons donc:

$$(Fc^+) = \frac{(Fc_2^+)}{(Fc)\ K_1} = \frac{(Fc\ C)}{(C^-)\ K_c}$$

La constante de l'équilibre global:

(7) $Fc_2^+ + C^- \rightleftharpoons Fc + Fc\ C$ est

(8) $$K = \frac{Kc}{K_1} = \frac{(Fc)(Fc\ C)}{(Fc_2^+)\ (C^-)}$$

b) Résultats de Peterson.

Peterson mesure la quantité $\frac{(Fc\ Cl)}{(Fc^+_{bleu})\ (Cl^-)}$ pour diverses concentrations de Cl^- et trouve une valeur constante $K_{Cl} \simeq 3$.

- Tout d'abord, (Fc^+_{bleu}) est calculé à partir de la valeur ε_{Fc^+} à 620 nm: $\varepsilon = 435\ l.mol^{-1}cm^{-1}$. C'est à dire que, si nous négligeons la légère erreur sur la détermination de ε (10%), dans l'expression de Peterson, (Fc^+_{bleu}) devrait être remplacé par $2\ (Fc^+_2)$.
- La quantité mesurée par Peterson est donc $\frac{Fc\ Cl}{2(Fc^+_2)\ (Cl^-)}$ qui, compte tenu de l'expression (8) vaut $\frac{Kc}{2\ K_1\ (Fc)}$.

Par conséquent, sur une gamme peu étendue de (Cl^-), (Fc) varie peu, et il n'est pas étonnant que Peterson ait obtenu des valeurs sensiblement constantes. En revanche, sur une gamme plus étendue de (Cl^-), la complexation s'accompagne d'une augmentation de (Fc), comme le montre l'équilibre (7) et le rapport $\frac{(Fc\ C)}{(Fc^+_2)\ (Cl^-)}$, cesse d'être constant.

C) Résultats de Pendin.

- Nous avons vu que, dans le cas de la complexation par Cl^-, Pendin exprime la fem de la pile par:

$$(3) \quad E = E^o + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{Co\ (Cl^-)}{1 + K_{Cl}(Cl^-)} \quad \text{avec} \quad K_{Cl} = \frac{(Fc\ Cl)}{(Fc^+)\ (Cl^-)}.$$

En tenant compte de l'équilibre de dismutation, lié à la complexation, l'expression de E devient:

$$(9) \qquad E = E^{o} + \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{Co/2\ (Cl^-)}{1 + \frac{Kc}{2K_1} \frac{(Cl^-)}{(Fc)}}$$

puisque, pour les mêmes raisons que précédemment, $Co_{(Fc_2^+)}$ est la moitié de la concentration calculée avec $\varepsilon_{620} \simeq 460$ l.mol.$^{-1}$cm^{-1} et, d'autre part, $K_{Cl} = \frac{Kc}{2\ K_f\ (Fc)}$.

De plus, ici, (Fc) est constant, puisque Pendin utilise une électrode à Fc solide. La variation de E avec Cl^- dans (9), est qualitativement identique à celle dans l'équation (3); seule change la signification de la valeur sur le palier.

- Un calcul analogue montre que, de la même manière, le type de variation de E dans le cas de la complexation par ClO_4^-, s'il s'interprète par l'équilibre (1), s'interprète, aussi, par les deux équilibres (5) et (6).
- En ce qui concerne la complexation par SCN^-, la valeur de K_{SCN} publiée est entachée d'une erreur, et, à partir des manipulations de Pendin, et de sa méthode de calcul, nous trouvons: $K_{SCN} = 2,5$ à 5 (au lieu de 10 ± 5). Il n'en reste pas moins que l'interprétation à l'aide des équilibres (5) et (6) conduit à des résultats qualitativement similaires.

3) Remarque.

Nous avons cherché à préciser les résultats de Peterson et il est apparu une difficulté supplémentaire: en milieu KCl concentré, nous n'avons pas observé, à partir d'une solution bleue, de complexation notable.

En revanche, en milieu HCl concentré, la complexation est importante et rapide.

Il apparait donc que H^+ intervient à un stade de la complexation, ce qui pourrait être expliqué par l'existence de l'ion ferrocenonium Fc H^+ décrit par Bitterwolf et Ling[35].

IV. CONCLUSION.

A l'heure actuelle, il n'est pas possible, compte tenu du nombre important de parametres qui restent inexplorés (incompatibilité entre les résultats de Peterson et ceux de Pendin; rôle des H^+), d'obtenir beaucoup d'informations positives des travaux antèrieurs.

Néanmoins, il faut retenir plusieurs faits:

- Tout d'abord, aucun des résultats publiés n'est en contradiction avec l'existence des formes Fc^+ et Fc_2^+ en équilibre avec Fc, et la complexation de l'espèce Fc^+. En effet, dans les études de Peterson et Pendin, si la complexation s'explique par l'équilibre:

$$Fc^+ + C^- \rightleftharpoons Fc\ C$$

elle peut alors, aussi être interprétée par les deux équilibres:

$$Fc^+ + Fc \rightleftharpoons Fc_2^+$$

$$Fc^+ + C^- \rightleftharpoons Fc\ C$$

- De plus, les arguments expérimentaux de Smith sont en accord avec l'existence de l'équilibre de dismutation sensible à la nature du solvant.

- Enfin, il semble incontestable qu'il se produit une complexation sous l'action d'un grand nombre d'agents, ce qui mettrait en doute le comportement idéal du système du ferrocène.

Nous allons voir, à l'occasion de l'étude de la réaction entre Fc_2^+ et I^-, que de nouveaux arguments viennent encore renforcer les conclusions exposées précédemment.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA REACTION ENTRE L'HEMIFERRICINIUM ET L'ION IODURE.

I. INTRODUCTION.

La réaction entre Fc_2^+ et I^- s'inscrit dans le cadre, plus général, des réactions entre le système du ferrocène et celui de l'iode. Deux études sur l'équilibre entre Fc et I_2 ont été publiées, et nous allons rappeler leurs résultats avant de présenter nos travaux sur la cinétique et l'équilibre de la réaction entre Fc_2^+ et I^-.

II. ETUDES DE SAVITSKII ET BRAND ET SNEEDEN.

1) Travaux de Savitskii[86].

a) Savitskii cherche à calculer les coefficients d'absorption des espèces Fc^+, I_3^-, I_2 et Fc à partir de l'équilibre:

(10) $$Fc + 3/2\ I_2 \rightleftharpoons Fc^+ + I_3^- .$$

Il mesure, par spectrophotométrie à $\lambda = 616$ nm, les densités optiques d_o et d_∞ pour diverses concentrations initiales des réactifs. Or $d_\infty - d_o = \Delta\varepsilon \cdot x$ où x est la concentration de Fc^+ (ou I_3^-) apparue à l'équilibre et

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{Fc^+} + \varepsilon_{I_3^-} - \varepsilon_{Fc} - 3/2\ \varepsilon_{I_2} .$$

Le calcul de la constante d'équilibre K, à partir du calcul de ΔG° de la réaction, lui permet d'obtenir x correspondant à chaque manipulation, et d'en déduire $\Delta\varepsilon$ par $\Delta\varepsilon = \frac{d_\infty - d_o}{x}$.

Connaissant $\Delta\varepsilon$, et d_∞ pour une série de manipulations, il peut alors calculer la valeur du coefficient d'absorption de chaque espèce. Il obtient $\varepsilon_{Fc^+} = 532\ l.mol.^{-1}cm^{-1}$.

b) Savitskii n'indique ni la précision obtenue sur la détermination de ε, ni le nombre de manipulations effectuées pour déterminer cette grandeur. Or la valeur de ε_{Fc^+} qu'il propose est nettement différente de toutes celles publiées par ailleurs (tableau III). Ceci est du au fait que l'équilibre étudié par Savitskii n'est pas celui qu'il a écrit (10), mais est:

(11) $$2\ Fc + 3/2\ I_2 \rightleftharpoons Fc_2^+ + I_3^-$$

puisque l'espèce bleue a pour formule Fc_2^+.

2) Travaux de Brand et Sneeden[87].

Ces auteurs ont étudié l'équilibre entre Fc et I_2 dans trois milieux: $CHCl_3$, C_6H_6 et 1.2 dichloroéthane.

Nous allons montrer que dans leur interprétation s'est introduite une confusion provoquée par le fait que, selon la nature du milieu, la forme oxydée du ferrocène qui apparait est Fc^+ ou Fc_2^+.

a) Dans $CHCl_3$ et C_6H_6, les auteurs mesurent la constante d'équilibre de:

(12) $$Fc + 3/2\ I_2 \rightleftharpoons Fc^+I_3^-\ ,$$

en supposant l'existence de paires d'ions, puisque les valeurs de la constante diélectrique dans ces milieux (η = 4,81 et 2,28 respectivement) sont très faibles.

Ils obtiennent, à partir de mesures effectuées à λ = 370 nm,

$$K_{CHCl_3} \simeq 4000$$

$$K_{C_6H_6} \simeq 174\ .$$

b) En milieu dichloroéthane, où la constante diélectrique est plus grande ($\eta = 10,5$), Brand et Sneeden supposent que, pour des concentrations assez élevées de réactifs, il y a formation de paires d'ions (relation 12), et que, en revanche, en milieu très dilué, ils observent l'équilibre:

(13) $$Fc + 3/2\ I_2 \rightleftharpoons Fc^+ + I_3^-$$

et calculent, dans ce cas, la constante K' relative à cet équilibre.

Les valeurs de log K et log K' proposées ne sont, toutes deux, les moyennes que de deux résultats expérimentaux:

$$\left.\begin{array}{l} \log K = 5,00 \\ \log K = 5,07 \end{array}\right\} \quad \log K_{moy} \simeq 5,0$$

$$\left.\begin{array}{l} \log K' = 1,12 \\ \log K' = 1,16 \end{array}\right\} \quad \log K'_{moy} \simeq 1,14 .$$

c) En milieu dichloroéthane, Brand et Sneeden montrent que la solution à l'équilibre présente une absorption à 620 nm, ce qui implique la présence de Fc_2^+ . Nous avons, quant à nous, vérifié que, en milieu benzène ou chloroforme, la solution ne contient pas de bleu.

Par conséquent, cette observation justifie le calcul de K dans ces deux milieux, mais montre aussi qu' en milieu dichloroéthane se produit, sinon en totalité, du moins en partie, l'équilibre:

(11) $$2\ Fc + 3/2\ I_2 \rightleftharpoons Fc_2^+ + I_3^- .$$

Ceci explique que, indépendamment du problème de l'existence de paires d'ions, les auteurs n'aient pas obtenu des valeurs constantes à partir de l'équilibre 13.

En utilisant les mesures de Brand et Sneeden, nous avons calculé les valeurs du rapport $\frac{(Fc_2^+)\ (I_3^-)}{(Fc)^2\ (I_2)^{3/2}}$. Les résultats sont portés sur le tableau XII. Les valeurs obtenues ne sont pas vraiment constantes, essentiellement pour deux raisons: Tout d'abord, les valeurs de $d_{I_3^-}$ ne sont pas corrigées de l'absorption due à Fc_2^+ qui n'est pas négligeable à λ = 370 nm, et ensuite, l'existence simultanée de Fc^+ et Fc_2^+ complique l'écriture de l'équilibre de la réaction qui ne répond plus, tout à fait, à l'équation 11.

3) En définitive, le résultat le plus intéressant des travaux de Savitskii et de Brand et Sneeden est la validation, en milieux benzène ou chloroforme, de l'écriture de l'équilibre

$$Fc + 3/2\ I_2 \rightleftharpoons Fc^+ + I_3^-$$

par le calcul de sa constante, qui prouve, une fois encore, qu'il existe une espèce Fc^+ et qu'elle n'est pas bleue.

Nous allons voir que l'étude que nous avons effectuée de la cinétique de la réaction entre Fc_2^+ et I^-, et de son état d'équilibre, apporte encore de nouveaux arguments dans le même sens.

III. ETUDE DE L'EQUILIBRE ENTRE Fc_2^+ ET I^-.

1) Résultats qualitatifs.

Si dans une solution d'un sel de Fc_2^+ en milieu acide, nous rajoutons une quantité suffisante de KI, il se produit une diminution de l'absorption à λ = 620 nm. Ce phénomène pourrait s'interpreter soit par une complexation par I^-, soit par une réaction d'oxydation. L'apparition simultanée de deux bandes d'absorption situées vers 290 nm et 350 nm,

TABLEAU XII

CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE
A PARTIR DES MESURES DE
BRAND ET SHEEDEN DANS $ClCH_2CH_2Cl$.

$(I_2)_o$ 10^{-5} M	$(Fc)_o$ 10^{-5} M	$(I_3^-)_{eq}$ 10^{-5} M	$(I_2)_{eq}$ 10^{-5} M	$(Fc)_{eq}$ 10^{-5} M	log K_2
27,56	14,1	6,23	18,21	..,64	1,77
5,5.	2,82	0,85	4,23	.,12	1,32
2,76	1,41	0,385	2,18	0,64	.,55

caracteristiques de l'ion complexe I_3^-, montre qu'il s'agit d'une oxydoréduction. D'ailleurs, la figure 26 qui représente l'état d'une solution de KI en milieu acide, dans le méthanol et dans l'eau, montre que I^-, dans le méthanol, est capable de réduire les ions H^+ puisqu'il apparait I_3^- . I^- est donc, à fortiori, capable de réduire Fc_2^+ qui est une espèce plus oxydante.

2) Etude quantitative.

Les observations précédentes s'interpretent de la manière suivante: L'équilibre (14),

$$(14) \qquad Fc_2^+ + I^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\,Fc + \tfrac{1}{2}\,I_2 \qquad (K_{14}) \ ,$$

s'il était unique, serait pratiquement déplacé dans le sens 2, puisque le potentiel normal du couple $I_2/2I^-$ est supèrieur à celui du couple $2Fc/Fc_2^+$. Mais l'iode et l'iodure sont susceptibles de donner un complexe I_3^- par:

$$(15) \qquad I_2 + I^- \underset{4}{\overset{3}{\rightleftharpoons}} I_3^- \qquad (K_{15})$$

et, dans les milieux utilisés, cet équilibre est fortement déplacé dans le sens 3, de sorte que la quantité d'iode libre en solution est toujours très faible. La présence d'une quantité importante de I^-, associée à une concentration très faible de I_2, inverse l'ordre des potentiels $I_2/2I^-$ et $2Fc/Fc_2^+$, et permet à la réaction 1 de se produire.

L'équilibre global en solution est donc:

$$(16) \qquad 2\,Fc_2^+ + 3\,I^- \rightleftharpoons 4\,Fc + I_3^- \ ,$$

caractérisé par une constante d'équilibre:

$$K = K_{14}^2\ K_{15} = \frac{(Fc)^4\ (I_3^-)}{(Fc_2^+)^2\ (I^-)^3} \ .$$

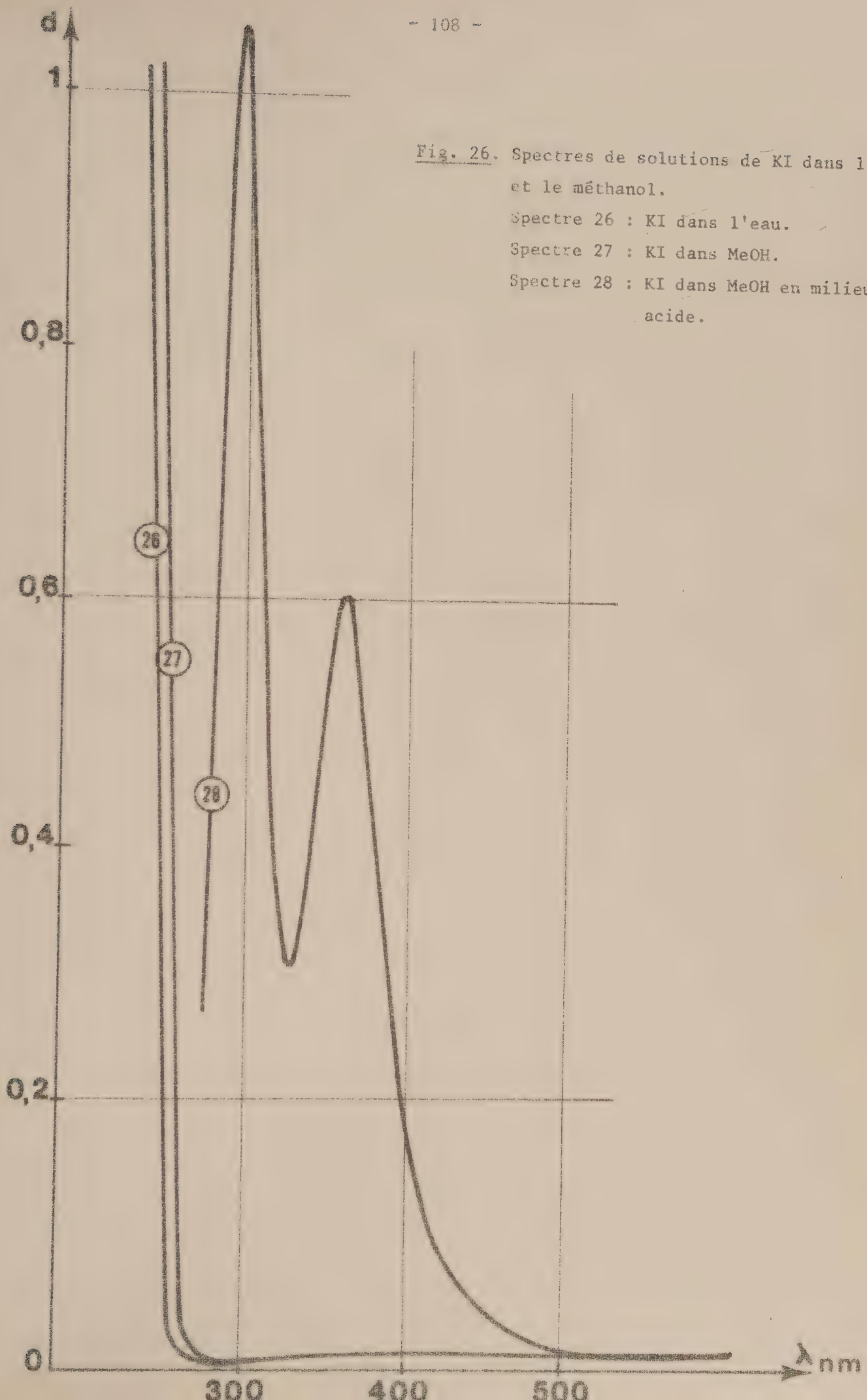


Fig. 26. Spectres de solutions de KI dans l'eau et le méthanol.

Spectre 26 : KI dans l'eau.

Spectre 27 : KI dans MeOH.

Spectre 28 : KI dans MeOH en milieu acide.

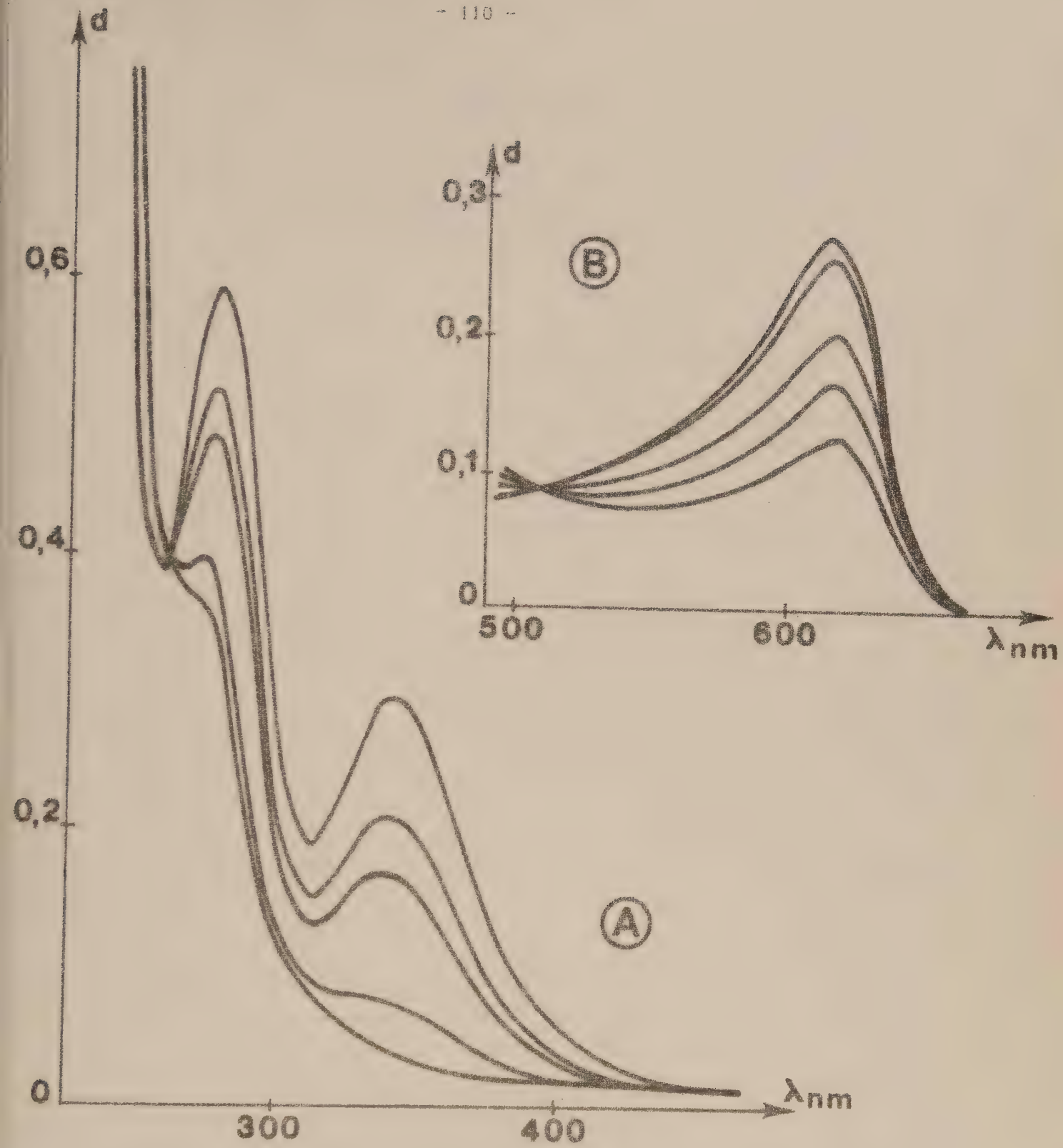


Fig. 27. Sulfate d'hémiferricinium en présence de I^-, à 43,2 % MeOH.

A : Spectres de I_3^- ; 1 = 0,1 cm.

de bas en haut $(I^-)_0$ = 0 ; 10^{-2} ; $5\ 10^{-2}$; 10^{-1} ; $2\ 10^{-1}$ M.

B : Spectres de Fc_2^+ ; 1 = 2 cm.

de haut en bas, mêmes $(I^-)_0$.

TABLEAU XIII

REACTION ENTRE LE SULFATE D'HEMIFERRICINIUM ET L'ODURE DE POTASSIUM.

MeOH 43,2 %

θ = 20°C

$(Fc_2^+)_o$ = 1,48 10^{-4} M

(I^-) 10^{-4} M	$(Fc_2^+)_{eq}$ 10^{-4} M	(Fc) 10^{-4} M	(I_3^-) 10^{-4} M	log K	log K_{moy}
100	1,38	0,20	0,061	-10,3	
300	1,225	0,5.	0,..3	- 9,62	
500	1,07	0,82	0,209	- 9,30	
700	0,99	0,98	0,245	- 9,14	
1000	0,87	1,22	0,28	- 9,09	-9,15 ± 0,1
1500	0,745	1,47	0,37	- 9,02	
2000	0,66	1,64	0,41	- 9,07	

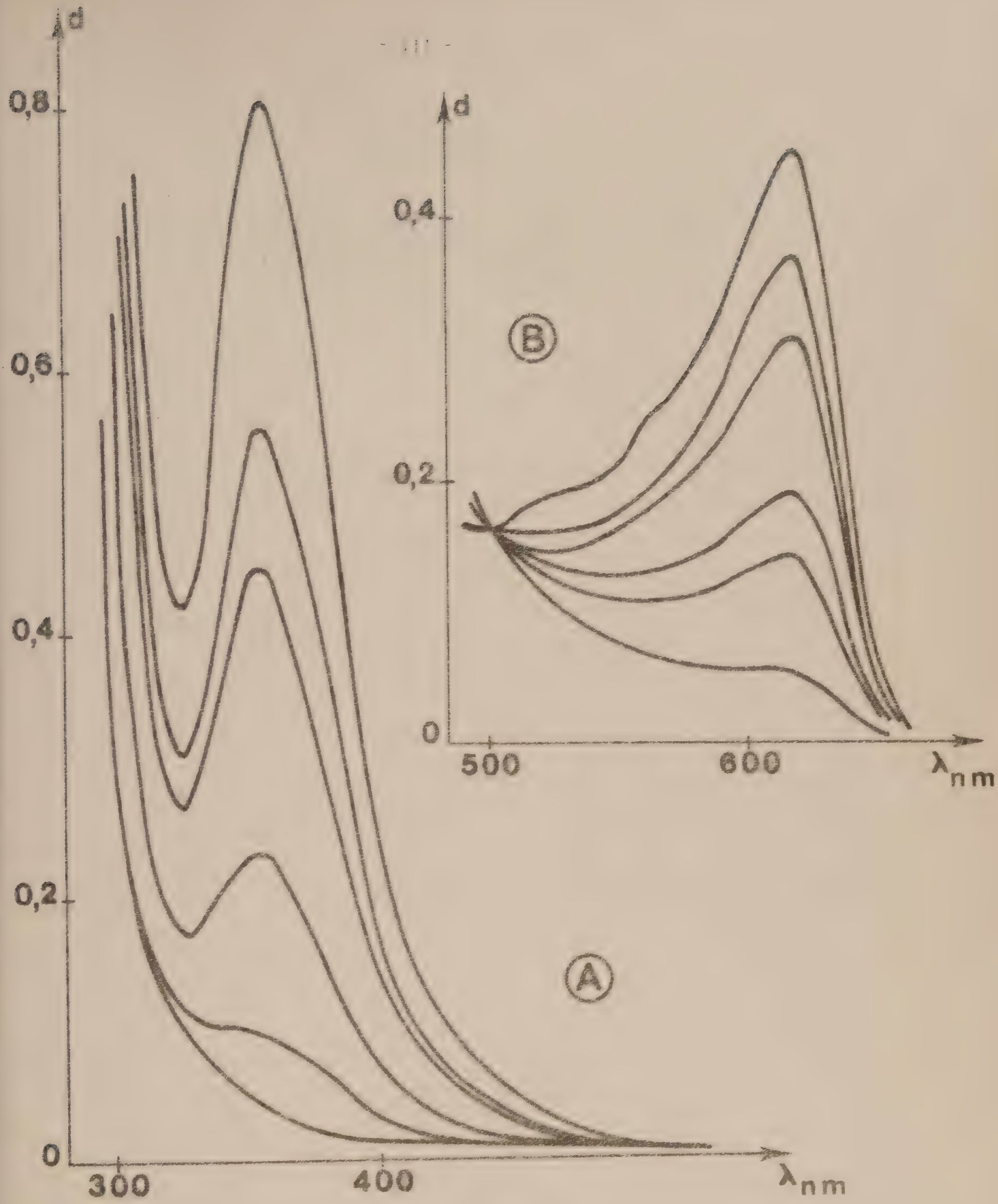


Fig. 28. Chlorure d'hémiferricinium en présence de I^-, à 70,1 % MeOH.

A : Spectres de I_3^- ; 1 = 0,1 cm.

de bas en haut, $(I^-)_0$ = 0 ; $2\ 10^{-3}$; $5\ 10^{-3}$; $1,2\ 10^{-2}$; $2\ 10^{-2}$; $8\ 10^{-2}$ M.

B : Spectres de Fc_2^+ ; 1 = 2 cm.

de haut en bas, mêmes $(I^-)_0$

TABLEAU XIV

REACTION ENTRE LE CHLORURE D'HEMIFERRICINIUM ET L'IODURE DE POTASSIUM.

MeOH = 70,1 %

θ = 20°C $\qquad (Fc_2^+)_o = 2,29\ 10^{-4}$ M

(I^-) 10^{-4} M	$(Fc_2^+)_{eq}$ 10^{-4} M	(Fc) 10^{-4} M	(I_3^-) 10^{-4} M	log K	log K_{moy}
10	2,10	0,30	0,03	-6,9[illegible]	
20	1,8[illegible]	0,8[illegible]	0,1[illegible]	-5,69	
50	1,52	1,54	0,38[illegible]	-5,23	
120	0,67	2,84	0,7[illegible]	-4,62	
200	0,60	3,40	0,8[illegible]	-4,61	-4,7 ± 0,1
500	0,218	4,16	1,04	-4,76	
800	0,20	4,38	1,095	-4,71	

b) L'écart observé pour les premières valeurs est certainement du au fait que, dans le calcul de K, nous avons négligé la concentration en ferrocène apparue par dismutation de Fc_2^+. (Fc) est donc certainement supérieure à celle que nous avons calculée à partir de la disparition de Fc_2^+ sous l'action de I^-. Comme (Fc) intervient à la quatrième puissance dans l'expression de K, ceci explique l'écart obtenu. En revanche, si (I^-) est grand, (Fc) est essentiellement due à la réduction par I^- et l'influence de la dismutation sur le calcul de K est faible.

c) Nous avons vu que $K = K_{14}^2 K_{15}$. Par conséquent, la connaissance de l'une des constantes K_{14} ou K_{15} permet de calculer l'autre. Barraqué[40] à étudié l'équilibre:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

dans les milieux eau-acétonitrile et eau-éthanol, mais pas eau-méthanol. Nous pourrons, néanmoins, estimer K_{14} en utilisant la valeur de K_{15} obtenue dans le milieu eau-éthanol correspondant.

% EtOH	pK_{15}
50	3,7
70	3,6

En faisant cette approximation, nous obtenons:

% EtOH	K_{14}
53,2	$2\ 10^{-3}$
70,1	0,33

4) Conclusion.

L'étude de l'équilibre entre Fc_2^+ et I^- a permis, d'une part, de vérifier la validité de l'écriture de cette réaction sous la forme:

$$2\ Fc_2^+ + 3\ I^- \rightleftharpoons 4\ Fc + I_3^-$$

par la mesure des constantes d'équilibre dans deux milieux.

De plus, la comparaison des valeurs de K_{14} relatives à l'équilibre $Fc_2^+ + I^- \rightleftharpoons 2\ Fc + \frac{1}{2}\ I_2$ montre que le potentiel du couple $2\ Fc/Fc_2^+$ croit plus vite que celui de $I_2/2\ I^-$, quand la teneur en méthanol augmente.

IV. CINETIQUE DE LA REACTION ENTRE Fc_2^+ et I^-.

Nous avons suivi la vitesse d'apparition de I_3^-, par spectrophotométrie à $\lambda = 360$ nm, à la température de 20°C, dans des mélanges eau-méthanol contenant 43,2% ou 70,1% d'alcool.

1) Nous avons vérifié que la vitesse de complexation de I_3^-, à partir de I_2 et I^-

(15) $$I_2 + I^- \xrightarrow{v_3} I_3^-$$

est très rapide, et, par conséquent, la cinétique observée est celle de la réaction d'oxydoréduction:

(14) $$Fc_2^+ + I^- \xrightarrow{v_1} 2\ Fc + \frac{1}{2}\ I_2 \ .$$

En écrivant que I_2 est dans un état quasistationnaire, nous obtenons:

$$\frac{d(I_2)}{dt} = v_1 - v_3 = 0 \ ,$$

de sorte que $$\frac{d(I_3^-)}{dt} = v_3 = k_1 (Fc_2^+) (I^-) \ .$$

2) Résultats.

a) A 43,2 % de méthanol:

Les valeurs expérimentales sont portées sur le tableau XV. La variation de log β (β est la constante de vitesse apparente) avec log (I^-) (fig. 29) est linéaire et de pente unité. L'ordre par rapport à chaque constituant est donc égal à 1. Nous obtenons: $k = 4,7\ 10^{-2}\ l.mol.^{-1}s^{-1}$.

b) A 70,1% de méthanol:

Les résultats sont portés sur le tableau XVI. La variation de log β avec log (I^-) semblait de pente différente de 1, et nous avons vérifié, sur un plus grand nombre de manipulations, que la pente de la droite est voisine de 1,5 (fig. 30).

Par conséquent, dans ce milieu, le mécanisme est plus complexe puisque les ordres partiels, par rapport à chaque constituant, ne sont pas tous les deux égaux à 1.

3) En définitive, l'étude cinétique de la réduction de Fc_2^+ par I^- montre qu'à 43,2 % de méthanol, le mécanisme correspond bien à l'attaque directe de Fc_2^+ par I^-. En milieu plus riche en méthanol, en revanche, le mécanisme est plus complexe comme le montre l'ordre partiel différent de l'unité par rapport à I^-.

V. CONCLUSION.

L'ensemble des résultats développés ici, que ce soient ceux de Savitskii, Brand et Sneeden, ou les notres, montrent que les problèmes concernant le système du ferrocène peuvent être aisement résolus, dans un milieu où existe une forme oxydée de façon prépondérante. En revanche, quand Fc^+ et Fc_2^+

TABLEAU XV

REACTION ENTRE I^- ET Fc_2^+
EN MILIEU SULFURIQUE

MeOH 43,2 %

θ = 20°C

λ = 360 nm

$(Fc_2^+)_o$ = 1,55 10^{-4} M

(H^+) = 5 10^{-2} M

$(SO_4^=)$ = 2,5 10^{-2} M

(I^-) 10^{-2} M	log (I^-)	d_∞ (l = 0,1 cm)	β 10^{-2} mm^{-1}	log β
1	-2	0,044	2,2	-1,54
3	-1,53	0,096	9,8	-1,01
5	-1,3	0,140	16,0	-0,80
7	-1,15	0,161	21,6	-0,665
10	-1	0,191	26	-0,59
15	-0,82	0,234	35,5	-0,45
20	-0,7	0,33	50	-0,30

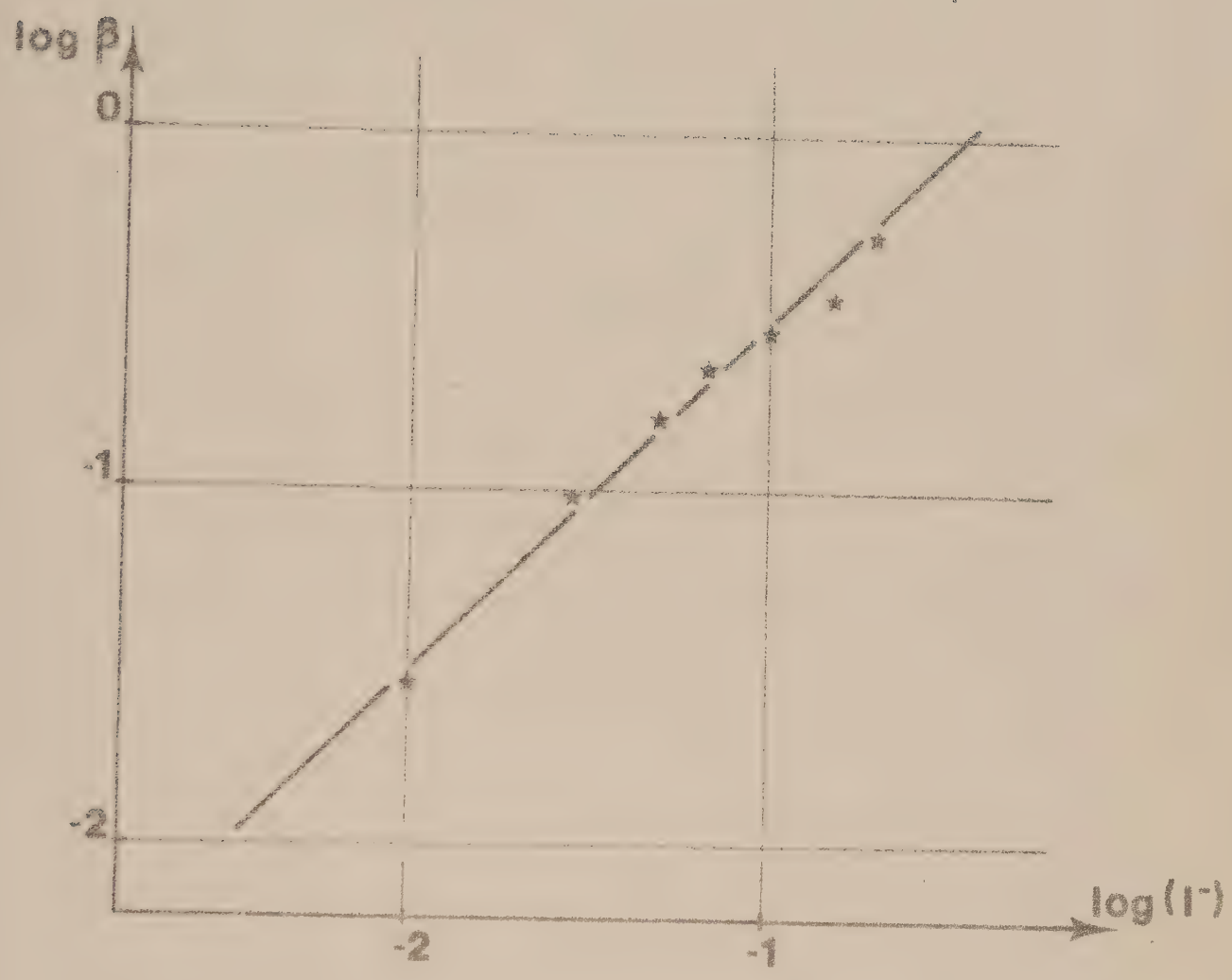


Fig. 29. Variation de la constante de vitesse apparente β avec la concentration en I^- ; à 43,2 % MeOH.

TABLEAU XVI

REACTION ENTRE I^- ET Fc_2^+ EN MILIEU NITRIQUE.

MeOH = 70,1 %

θ = 20°C

(Fc_2^+) = 1,53 10^{-4} M.

(I^-) 10^{-3} M	3 + log (I^-)	λ nm	$\alpha_{I_3^-}$ (l = 0,1 cm.)	β mn^{-1}	3 + log β
2	0,3	350	0,095	0,0163	1,26
5	0,69		0,11	0,035	1,535
10	1		0,25	0,115	2,06
20	1,3		0,355	0,27	2,43
2	0,3	360	0,084	0,0136	1,03
4	0,6		0,101	0,0425	1,63
7	0,85		0,18	0,092	1,96
10	1		0,26	0,140	2,15
15	1,175		0,27	0,214	2,33
20	1,3		0,24	0,27	2,43
15	1,175	355	0,23	0,35	2,54
25	1,4		0,23	0,90	2,95
30	1,475		0,235	1,15	3,06
40	1,6		0,236	1,68	3,225
50	1,7		0,24	2,15	3,33

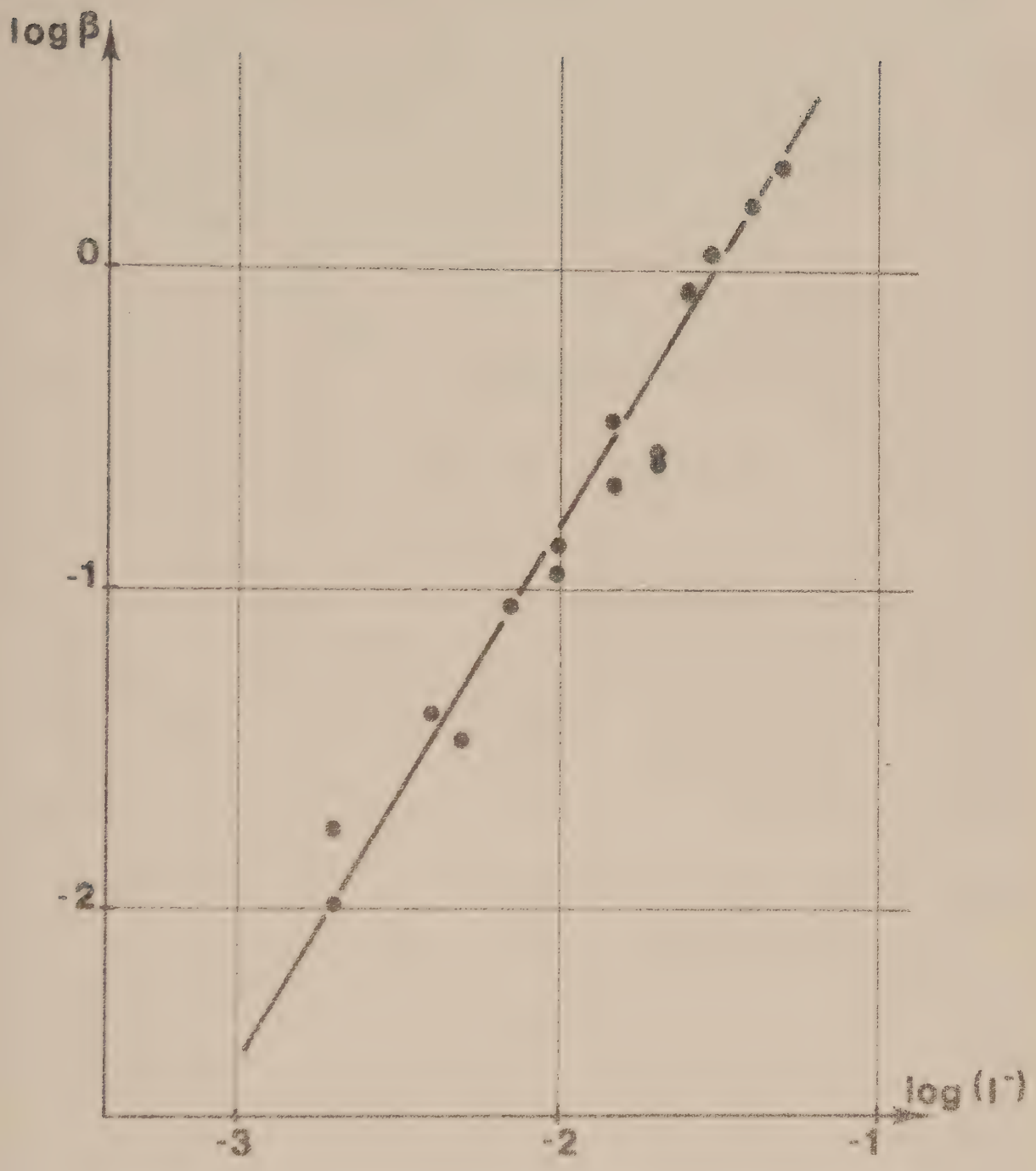


Fig. 30. Variation de la constante de vitesse apparente β avec la concentration en I^- ; à 70,1 % MeOH.

coexistent, dans le milieu, le problème devient beaucoup plus complexe.

Par ailleurs, nous avons montré que, en modifiant les conditions expérimentales, il est possible d'effectuer de façon presque totale les deux réactions:

$$2\ Fc + 3/2\ I_2 \rightleftharpoons Fc_2^+ + I_3^-$$

et

$$2\ Fc_2^+ + 3\ I^- \rightleftharpoons 4\ Fc + I_3^-\ ,$$

où le rôle du couple $2\ Fc/Fc_2^+$ est inversé.

CHAPITRE III.

PREPARATION ET ANALYSE DES PRODUITS.

Nous allons, maintenant, indiquer le mode de préparation et les résultats des analyses des produits que nous avons utilisés dans ce travail: sels de Fc_2^+ et de Fc^+.

I. PREPARATIONS DECRITES DES SELS DE Fc_2^+ et Fc^+.

1) Dès 1952, Wilkinson et coll.[37] ont préparé des sels par oxydation du ferrocène ainsi que du cobaltocène, du ruthénocène et de l'irridocène. Il semble bien que, selon les cas, ils aient préparé des sels de Fc^+ ou de Fc_2^+. Ils signalent, en effet, la préparation de picrate de ferricinium "en accord avec l'analyse", et nous avons, quant à nous, préparé, par la même méthode, du picrate dont l'analyse est la suivante:

Formule	C %	H %	N %
$Fc_2^+ Pi^- = C_{26}H_{22}N_3O_7Fe_2$	calc: 52,0	3,7	7
$Fc^+ Pi^- = C_{16}H_{12}N_3O_7Fe$	calc: [illegible]6,4	2,9	10,1
echantillon	exp: [illegible]7,1	4,5	9,9

Il s'agit donc bien du picrate de ferricinium.

2) En revanche, les sels qui donnent des solutions bleues sont des sels de l'espèce Fc_2^+ et, pour nous en assurer, nous avons analysé le produit commercial "tétrachloroferrate de ferricinium" de Alfa Inorganics Ventron.

Formule	C %	H %	Cl %
$C_{10}H_{10}Fe_2Cl_4$	calc = 31,3	2,6	37,0
$C_{20}H_{20}Fe_3Cl_4$	calc = 42,1	3,5	24,9
echantillon Ventron	exp = 41,4	3,7	24,6

Ce produit a donc bien la formule $Fc_2^+ FeCl_4^-$.

II. NOUVELLES PREPARATIONS DE DIVERS SELS.

1) Par action directe de I_2 sur Fc en milieu CCl_4, nous avons obtenu un précipité qui, recristallisé dans le méthanol, a été analysé:

Formule	C %	H %	I %
$Fc_2^+I_3^- = C_{20}H_{20}Fe_2I_3$	calc = 31,9	2,65	50,6
$Fc_2^+I^- = C_{20}H_{20}Fe_2I$	calc = 48,0	4,0	25,4
$Fc^+I^- = C_{10}H_{10}FeI$	calc 38,5	3,2	40,6
$Fc^+I_3^- = C_{10}H_{10}FeI_3$	calc = 21,2	1,8	68,2
échantillon	exp = 32,4	3,0	-

Il s'agit donc du triodure d'hémiferricinium: $Fc_2^+ I_3^-$.

2) Préparation de sels de Fc^+ .

Parallelement à la préparation du triodure d'hémiferricinium, nous avons préparé deux sels de Fc^+, FcOH et FcF, de la manière suivante:

a) L'oxydation initiale du ferrocène, (Alfa Inorganics recristallisé, T_f = 170 - 172°C) est effectuée par barbotage d'oxygène (de l'air, ou pur) en milieu aqueux contenant un acide (sulfurique, chlorhydrique, nitrique) 1 N. Le ferrocène est insoluble, mais, en assurant une agitation vigoureuse, nous provoquons la réaction d'oxydation au sein du milieu, qui conduit à l'apparition de la coloration bleue de Fc_2^+ en solution. Nous obtenons, ainsi, une solution de sulfate, chlorure ou nitrate d'hémiferricinium en milieu acide 1 N, que l'on débarasse du Fc excédentaire par filtration.

A partir de cette solution, deux traitements ont été effectués:

b) Neutralisation de cette solution par NaOH concentrée.

Avant même que le pH soit basique, il se produit une précipitation d'un composé marron, en même temps que la solution surnageante devient jaune. Ce précipité, lavé à l'eau, séché, est traité, soit par lavage par un solvant non polaire (CCl_4, C_6H_6, heptane...), soit par chauffage modéré sous pression réduite (∿ 80°C sous p = 20 mm Hg). Dans les deux cas, le précipité initial se sépare en deux parties: l'une est du ferrocène (m ≃ 50 % de la masse initiale), mis en évidence par spectrophotométrie dans le solvant d'extraction ou par sa sublimation et mesure du point de fusion; l'autre partie, débarassée de tout son ferrocène a été analysée:

Formule	C %	H %	Fe %
$Fc_2^+OH^-$ = $C_{20}H_{21}Fe_2O$	calc = 61,8	5,4	28,8
Fc^+OH^- = $C_{10}H_{11}FeO$	calc = 59,2	5,4	27,6
échantillon	exp 59,3	5,55	-

Bien sur, l'analyse, seule, bien qu'étant très proche de celle de FcOH, n'est pas absolument concluante, compte tenu de la faible différence qui existe entre les pourcentages pondéraux de chaque élément, dans les deux formules possibles. Néanmoins, c'est ce sel qui a été utilisé pour les études analytique ou polarographique et dont les conclusions permettent de vérifier la formule FcCl.

c) Le deuxième traitement effectué est le suivant: la solution est partiellement neutralisée, jusqu'à pH 3 ou 4 par NaOH concentrée. Nous rajoutons, ensuite, du fluorure de sodium qui provoque, lui aussi, la précipitation d'un produit brun clair.

De même que dans le traitement par OH^-, ce précipité, lavé à l'eau et séché, contient une quantité importante de ferrocène, mis en évidence par sublimation ou par extraction à l'aide d'un solvant non polaire.

Ici encore, l'analyse qui suit n'est pas un argument suffisant pour garantir la formule FcF, mais les mêmes observations que dans le cas précédent (déplacement de F^- par un acide et absence de bande à 620 nm, réapparition de cette bande en rajoutant Fc et polarogramme présentant une vague cathodique à un potentiel différent de celle observée avec Fc_2^+ bleu) justifient indiscutablement cette formule.

Formule	C %	H %
Fc	calc = 64,5	5,4
Fc_2F	calc = 61,4	5,1
FcF	calc = 58,5	4,9
échantillon	exp = 58,9	5,15

III. CONCLUSION.

En définitive, la préparation et l'analyse de sels de l'espèce Fc^+, ainsi que l'analyse du produit commercial $Fc_2\ FeCl_4$, justifient pleinement les formules attribuées à ces divers composés.

C O N C L U S I O N

L'étude que nous avons entreprise du comportement du couple ferrocène - ferricinium (on devrait maintenant dire, du système ferrocène, hémiferricinium, ferricinium) a été particulièrement longue et délicate, pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, bien que ce système ait été étudié par un nombre important d'auteurs, sauf en de rares exceptions, aucune difficulté n'a été signalée concernant l'oxydation du ferrocène. Tous les articles sur le sujet présentent le système comme fonctionnant réversiblement, et ce n'est qu'à l'occasion d'une remarque que l'auteur fait, éventuellement, une allusion discrète à des anomalies de comportement.

D'autre part, indépendemment des difficultés expérimentales, en particulier lors de l'étude des réactions autocatalytiques, un certain nombre de résultats ont semblé de nature paradoxale, compte tenu des propriétés annoncées du couple ferrocène - ferricinium. Il aurait, par exemple, fallu supposer que l'ion fluorure fût susceptible de réduire le ferricinium puisque l'addition de cet ion aux solutions aqueuses bleues entrainait une précipitation de ferrocène. De même, il n'était pas possible d'expliquer une réaction autocatalytique due au ferrocène si ce système possédait les propriétés qui lui avaient été attribuées à priori.

Nous nous sommes attachés à expliquer les observations décrites, ce qui nous a amenés à démontrer qu'elles étaient incompatibles avec l'existence d'une forme oxydée Fc^+ bleue, et à proposer l'hypothèse de deux formes oxydées du ferrocène.

- Nous avons démontré, par des analyses directes de sels et des mesures indirectes de complexation, de cinétique ou de polarographie, que l'ion bleu a pour formule Fc_2^+ et que la forme la plus oxydée est jaune et a pour formule Fc^+.
- Ces deux formes oxydées, Fc^+ et Fc_2^+, sont en équilibre avec le ferrocène selon:

$$Fc + Fc^+ \rightleftharpoons Fc_2^+ ,$$

ce qui a été montré directement par action de Fc sur Fc^+ dans l'étude polarographique, et indirectement en cinétique et en complexométrie.
- Nous avons montré, par ailleurs, que l'équilibre de dismutation précédent est très sensible à la nature du solvant et qu'il peut être déplacé, dans chaque sens, selon que le milieu est plus ou moins dismutant.
- Enfin, nous avons prouvé directement que, dans les phénomènes de complexation, c'est l'espèce Fc^+ qui est sensible à l'action d'agents complexants.

Cet ensemble de résultats nous a permis d'expliquer un grand nombre d'observations expérimentales:

- En particulier, dans l'étude cinétique, nous avons établi deux types de mécanismes d'oxydation correspondant à l'action de l'eau oxygénée ou de la parabenzoquinone et du fer ferrique, et nous avons étudié, complètement, plusieurs cas limites dans chacun de ces types de réactions.
- En polarographie, lors de l'étude générale de tous les types de vagues observables, nous avons expliqué l'apparition d'une vague anodique cathodique notée par divers auteurs.

- Du point de vue analytique, nous avons montré que la complexation de Fc^+ par OH^- (ou d'autres agents), qui provoque une dismutation de Fc_2^+, explique la soi-disant "décomposition du ferricinium".
- En étudiant la réaction entre le système de l'iode et celui du ferrocène, nous avons pu mettre en évidence les confusions qui s'étaient introduites dans l'interprétation des résultats publiés.
- Enfin, dans l'étude de la complexation, nous avons montré que les constantes d'équilibre proposées sont, en fait, des constantes apparentes relatives à un phénomène global.

Par conséquent, nous sommes à même de douter de la validité de l'hypothèse de Strehlow, puisque nous venons de voir que le système du ferrocène ne possède pas les propriétés qui lui avaient été attribuées à priori. En particulier, dans les milieux dismutants, où existent simultanément Fc^+ et Fc_2^+, l'utilisation de cette hypothèse doit être considérée comme hasardeuse. En revanche, dans les milieux assez peu dismutants, les résultats expérimentaux obtenus montrent que cette hypothèse extrathermodynamique est utilisable à condition de l'appliquer au couple $2\ Fc/Fc_2^+$.

En définitive, dans le cadre d'une étude limitée, nous n'avons pas pu étudier tous les aspects qui découlent des résultats que nous avons établis. Néanmoins, les informations fondamentales que nous avons obtenues, et qui étaient jusqu'ici ignorées, permettront certainement, dans un proche avenir, d'expliquer l'ensemble des propriétés de ce système.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Anderson, N.A. Bonner. J.Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3826.
2. D.L. Ball, E.L. King. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1091.
3. Y.T. Chia, E.L. King. Discuss. Faraday Soc., 1960, 29, 109.
4. A.E.O. Gard, H. Taube. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1084.
5. H. Taube, H. Myers, R.L. Rich. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4118.
6. H. Taube, H. Myers. J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2103.
7. D.K. Sebera, H. Taube. J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 1785.
8. J.P. Candlin, J. Halpern, S. Nakamura. J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 2517.
9. R.W. Dodson, N.J. Davidson. J. Phys. Chem., 1952, 56, 866.
10. N. Sutin. Ann. Rev. Phys. Chem., 1966, 17, 119.
11. Cf. par exemple, J. Halpern. Quart. Reviews, 1961, 15, 210.
12. W.F. Libby. J. Phys. Chem., 1952, 56, 863.
13. R.J. Marcus, B.J. Zwolinski, H. Eyring. J. Phys. Chem., 1954, 58, 432.
14. B.J. Zwolinski, R.J. Marcus, H. Eyring. Chem. Revs., 1955, 55, 157.
15. J. Weiss. Proc. Roy. Soc. (London), 1954, A 222, 128.
16. K.J. Laidler. Can. J. Chem., 1959, 37, 138.
17. E. Sacher, K.J. Laidler. Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 396.
18. K.J. Laidler, E. Sacher. Modern Aspects of Electrochemistry, 3, 1-42, (Bockris, Butterworths Scientific Publications, London, 1964).
19. N.S. Hush. Trans.Faraday Soc., 1961, 57, 557.
20. V.G. Levich, R.R. Dogonadze. Doklady Akad. Nauk. SSSR, 1959, 124, 123.
21. V.G. Levich, R.R. Dogonadze. Doklady Akad. Nauk. SSSR, 1960, 133, 158.
22. R.R. Dogonadze. Doklady Akad. Nauk. SSSR, 1960, 133, 1366.
23. R.R. Dogonadze. Doklady Akad. Nauk. SSSR, 1961, 142, 1108.
24. R.R. Dogonadze, Y.A. Chizmadzhev. Doklady Akad. Nauk. SSSR, 1962, 144, 1077, et 145, 848.
25. R.A. Marcus. J. Chem. Phys., 1956, 24, 966.
26. R.A. Marcus. Can. J. Chem., 1959, 37, 155.
27. R.A. Marcus. Discussions Faraday Soc., 1960, 29, 21.
28. R.A. Marcus. J. Phys Chem., 1963, 67, 853, 2889.
29. R.A. Marcus. J. Chem. Phys., 1963, 38, 1335, 1858.
30. R.A. Marcus. J. Chem. Phys., 1963, 39, 460, 1734.

31. R.A. Marcus. Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, 15, 155.

32. C. Zener. Proc. Roy. Soc. (London), 1932, A 137, 696.
L. Landau. Phys. Z. Sowjet., 1932, 1, 89, et 1932, 2, 46.

33. H. Gerischer. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 1960, 26, 223, et 1961, 27, 48.

34. J.R. Pladziewicz, J.H. Espenson. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 56.

35. D.R. Stranks. Discuss. Faraday Soc., 1960, 29, 73.

36. I. Ruff, V.J. Friedrich, K. Demeter, K. Csillag.
J. Phys. Chem., 1971, 75, 3303.

37. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward.
J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2125.

38. I.M. Kolthoff, F.G. Thomas. J. Phys. Chem., 1965, 69, 3049.

39. J.F. Coetzee, J.J. Campion. J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 2513.

40. C. Barraqué. Thèse Paris 1968, CNRS N° AO 2730.

41. C. Barraqué, J. Vedel, B. Trémillon. Bull. Soc. Chim., 1968, 8, 3421.

42. P. Letellier. Bull. Soc. Chim. (à paraître).
P. Letellier, R. Gaboriaud. J. Chim. Phys. (à paraître).

43. P.H. Harju, N.C. Peterson. Proc. N. Dakota Acad. Sci., 1957, 11, 31.

44. A.A. Pendin, M.S. Zakhar'evskii, P.K. Leont'evskaya.
Kinetika y Kataliz, 1966, 7, 1074.

45. V. Weinmayr. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 3009.

46. M. Aly, R. Branley, J. Upadhyay, A. Wasserman, P.R. Woolliams.
Chem. Commun., 1965, p. 404.

47. J. Lelievre, C. Le Feuvre, R. Gaboriaud. C.R.Acad.Sci., 1972, 275C, 1495.

48. J. Courtot-Coupez, A. Laouénan, M. Le Demezet, C.R. Acad. Sci., 1968, 267C, 1475.

49. J. Lelievre. A paraître.

50. K.J. Vetter. Electrochemical Kinetics; Academic Press New York, 1967, pp. 40 et 483.

51. J.C. Goan, E. Berg, H.E. Podall. J. Org. Chem., 1964, 29, 975.

52. R.L. Brandon, J.H. Osiecki, A. Ottenberg. J. Org. Chem., 1966, 31, 1214.

53. Y. Onote, R. Kobayashi, C. Kashima, N. Sugiyama.
Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, 3463.

54. A. Horsfield, A. Wasserman. J. Chem. Soc. A., 1970, p. 3202.

55. J.R. Pladziewicz, J.H. Espenson. Inorg. Chem., 1972, 11, 3136.

56. A.V. Savitskii. Zhur Obshch. Khim., 1960, 30, 3167.

57. B.D. Peczon. PhD. Thesis, Purdue University, 1970.

58. J. Vedel. Anm. Chim., 1967, 2, 336.

59. C. Madec. Thèse 3° Cycle, Brest, 1970.

60. C.L. de Ligny, M. Alfenaar, N.G. Van Der Veen. Recl. Trav. Chim., Pays Bas, 1968, 87, 585.

61. E.M. Semenova, M.A. Trofimov, A.A. Pendin, B.P. Nikols'kii. Electrokhimiya, 1971, 7, 1446.

62. A.A. Pendin, Yu.S. Brodskaya. Zh. Fiz. Khim., 1969, 43, 1512.

63. B.P. Nikols'kii, A.A. Pendin, M.S. Zakhar'evskii, Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 1965, 160, 1131.

64. E.M. Semenova, R.A. Maslenitskii, A.A. Pendin. Electrokhimiya, 1971, 7, 1446.

65. S.P. Gubin, S.A. Smirnova, L.I. Denisovich, A.A. Lubovich. J. Organometal. Chem., 1971, 30, 243.

66. Z. Samec, I. Nemec. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1971, 31, 161.

67. T. Kuwana, D.E. Bublitz, G. Hoh. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 5811.

68. O. Guertler, H. Hennig. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1971, 30, 253.

69. G. Demange-Guerin, A. Caillet. C.R. Acad. Sci., 1971, 273C, 235.

70. J.B. Headridge, M. Ushraaf, H.L. Dodds. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1968, 16, 114.

71. J.G. Mason, M. Rosenblum. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4206.

72. J. Tirouflet, E. Laviron, R. Dabard, J. Komenda. Bull. Soc. Chim., 1963, p. 857.

73. I.M. Kolthoff, F.G. Thomas. J. Phys. Chem., 1965, 69, 3049.

74. S.I. Zhdanov, A. Esimzhanova. Collect. Czech. Chem. Comm. 1971, 36, 990.

75. J.A. Page, G. Wilkinson. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 6149.

76. I. Mentré. Thèse, Paris, 1970, CNRS N° AO 4954.

77. Jo. Lelievre. These 3° Cycle, Paris, 1973.

78. P. Fric. Thèse 3° Cycle, Paris, 1972.

79. T.D. Smith. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, 14, 290.

80. T.D. Smith. J. Chem. Soc., 1961, p. 473.

81. P.H. Harju, N.C. Peterson. Proc. N. Dakota Acad. Sci., 1957, 11, 31.

82. N.C. Peterson, F.R. Duke. J. Phys. Chem., 1963, 67, 531.

83. B.P. Nikol'skii, A.A. Pendin, M.S. Zakhar'evskii. Zh. Neorg. Khim., 1967, 12, 1803.

84. T.I. L'vova, A.A. Pendin, B.P. Nikol'skii. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1967, 176, 586.

85. T.E. Bitterwolf, A.C. Ling. J. Organometal Chem., 1972, 40, 029.

86. A.V. Savitskii. Zhur. Obshchei Khim., 1960, 30, 3167.

87. J.C.D. Brand, W. Sneeden. Trans. Faraday Soc., 1957, 53, 894.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . . . .

THESE DE : . . . DOCTEUR -INGENIEUR . . . . . .

NOM : . Monsieur LE FEUVRE . . . . . .

Prénoms : . . Claude . . . . . .

né le 21 Février 1945 à . . Périgueux . . . . . Dépt : Dordogne

1ère THESE : . " . Etude cinétique et thermodynamique des réactions d'oxydation du ferrocène en milieux hydroorganiques ". . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRESIDENT.M.CHEMLA . . . . . .

EXAMINATEURS.MM.SCHAAL

COUSSEMENAN

GABORIAUD

Vu et Approuvé

PARIS, le . 29 JUIN 1973 .

Le Président

de l'Université de PARIS VI

ACADEMIE DE PARIS — UNIVERSITE — PARIS VI